



Научная статья

УДК 628.4.038

DOI: 10.52957/27821900_2022_04_08

ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ

Е. С. Сергеев, О. П. Филиппова, С. З. Калаева

Егор Сергеевич Сергеев, аспирант, ассистент; Ольга Павловна Филиппова, д-р техн. наук, профессор; Сахиба Зияддин кзы Калаева, канд. техн. наук, доцент
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, sergeeves@ystu.ru, filippovaop@ystu.ru, kalaevasz@ystu.ru

Ключевые слова:

отработанные масла, токсичность, класс опасности, расчетный метод, экспериментальный метод, антикоррозионное покрытие

Аннотация. В последнее время экологические проблемы выходят на передний план. Одной из таких проблем является образование и накопление крупнотоннажных отходов, к которым, в частности, относятся отработанные масла. Проводятся интенсивные исследования по способу их утилизации. Для того чтобы разработать безопасный и эффективный способ утилизации отработанных масел, необходимо знать их токсикологическую характеристику, чему и посвящена данная статья. Токсикологическая оценка предварительно осуществляется расчетным методом, путем определения степени опасности отхода для окружающей среды, и впоследствии проверяется биотестированием. В качестве тест-объекта использовался вид *Ceriodaphnia affinis*, который относится к подклассу низших ракообразных. По результатам биотестирования определяются концентрация, при которой наступает гибель 10% особей, кратность разведения водной вытяжки, при которой вредное воздействие на гидробионты отсутствует, и, в результате, класс опасности данного отхода. Зная значение класса опасности можно создать и подобрать безопасные условия осуществления технологического процесса и организации труда, разработать необходимую техническую и экологическую документацию, а также убедиться в том, что выбранная технология является целесообразной с экологической точки зрения.

Для цитирования:

Сергеев Е.С., Филиппова О.П., Калаева С.З. Токсикологическая оценка различных видов отработанных масел // От химии к технологии шаг за шагом. 2022. Т. 3, вып. 4. С. 8-14. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022-3-4>

Введение

В существующих на данный момент отраслях промышленности, а также рядовыми потребителями, применяется значительное количество разнообразных масел. В процессе использования по назначению масла подвергаются старению и теряют свои свойства, в результате чего становятся отработанными. Объем образования отработанных масел



ежегодно увеличивается, количество и вид загрязнителей может быть самым разнообразным. Вследствие этого, отработанные масла представляют серьезную опасность для окружающей среды и здоровья человека.

К накоплению и хранению отработанных масел применяются особые требования. Их собирают в отдельные емкости, устойчивые к окислительным процессам, без повреждений и деформаций, с плотно закрывающимися крышками. Несанкционированный слив или сжигание влечет за собой загрязнение почвы и водных ресурсов, а также вызывает заболевания различной степени тяжести у человека. К тому же, слив отработанных масел в почву и водоемы превышает по объему аварийные сбросы и потери нефти при ее добыче.

Но, несмотря на экологическую опасность образующихся отработанных масел, они обладают ценными свойствами. Хорошо отлаженный механизм рециклинга отработанных масел способствует их возвращению в производство или сектор потребления в виде вторичных полупродуктов или продуктов, что обеспечивает реальную экономию ресурсов [1].

В процессе эксплуатации масла подвергаются воздействию воздуха, температуры и других факторов, под влиянием которых с течением времени происходит изменение их свойств [2]. Стоит отметить, что все эти факторы действуют в комплексе и взаимно усиливают друг друга. Так, например, наличие воды способствует окислению масла, а также развитию в нем биозагрязнений, развивающихся на границе масло-вода. Масла, содержащие загрязняющие примеси, не способны удовлетворять предъявляемым к ним требованиям, должны быть утилизированы и заменены свежими маслами.

Идея переработки отработанных смазочных масел появилась еще в 1930 году. Однако отработанные масла стали перерабатываться только около четырех десятилетий назад. Первоначально их сжигали для получения энергии, затем после очистки их стали добавлять в свежие масла [4]. Сегодня же направление переработки отработанного масла может существенно отличаться от сферы его начального применения.

Высокая экотоксичность, химическая агрессивность, сложный состав и пониженная способность отработанных масел к технологической переработке делают весьма непростым выбор направления их рециклинга. Как правило, этот выбор зависит от уровня промышленного развития страны (региона) и других не менее важных факторов, однако экологическая безопасность, экономическая целесообразность, а также возможность получения из отработанных масел вторичных продуктов с минимальными издержками – главные критерии того или иного технологического процесса [3, 5-11].

Одним из направлений применения отработанных моторных и растительных масел может служить их использование в качестве связующего для получения антикоррозионных покрытий. В связи с удорожанием процесса их производства из традиционного сырья, а также глобальной проблемой истощения природных ресурсов [12], такой способ утилизации отработанных масел весьма привлекателен. Соединения, входящие в состав отработанных масел, являются сильными поверхностно-активными веществами, которые могут существенно влиять на процесс структурообразования, и, как следствие, на объемные и поверхностные свойства полученного антикоррозионного покрытия.



Чтобы проверить это предположение, первоначально необходимо провести токсикологическую оценку отработанного масла. Это необходимо для подбора принципов безопасной работы с ним, разработки технологии получения антикоррозионного покрытия, а также для составления необходимой технической и экологической документации.

Таким образом, целью данной работы является токсикологическая оценка отработанных масел путем определения класса опасности.

Объекты исследования: отработанное моторное (полусинтетическое), промышленное и пищевое (подсолнечное, льняное) масла.

Основная часть

Определение класса опасности отработанного масла проводится на основании Приказа № 536 Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации от 04.12.2014. Согласно приказу, критериями отнесения отходов к I-V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду являются:

- степень опасности отхода для окружающей среды;
- кратность разведения водной вытяжки из отхода, при которой вредное воздействие на гидробионты отсутствует [13].

При определении класса опасности приоритет отдается экспериментальному (биологическому) методу его определения по кратности разведения водной вытяжки. Но до этого необходимо его определение расчетным путем (по степени опасности для окружающей среды) с целью подбора параметров эксперимента. Данные по составу отработанных масел представлены в табл. 1.

Таблица 1. Состав отработанных масел

Отработанное масло	Результаты	
	Минеральная часть, %	Влажность, %
Моторное	0,06	0,54
Промышленное	0,02	0,9
Подсолнечное	0,04	0,75
Льняное	0,05	0,48

Ввиду сложности проведения расчета, который связан с определением точного состава отработанного масла и поиском ПДК загрязнителей, расчет осуществлен приближенно. Так установлено, что отработанное моторное масло и промышленное масло имеют II-III класс опасности, а пищевые – III-IV класс опасности. Полученные данные проверяются экспериментально.

В качестве тест-объекта использовался вид *Ceriodaphnia affinis* (Цериодафния Аффинис). Дафнии – один из стандартных объектов для тестирования токсичности водных растворов химических соединений, применяемых в исследовании загрязнений водной среды. Дафнии чувствительны даже к небольшим концентрациям токсических веществ. Для проведения биотестирования и окончательных выводов необходимо использовать минимум два тест-объекта.

Водная вытяжка из образца отработанного масла готовится из соотношения твердая фаза : жидкость = 1:10. В качестве жидкости используется культивационная



(водопроводная вода, отстоянная не менее трех суток) или дистиллированная вода. Для этого 20–30 г масла разводится культивационной водой в соотношении 1:10, полученная смесь перемешивается на магнитной мешалке в течение 8 ч, после чего отстаивается в течение 12 ч.

Полученная водная вытяжка исследуется на токсичность. Температура вытяжки 20 °С, значение pH = 7. Из исходной вытяжки готовится ряд разбавлений: 1:10, 1:100, 1:1000, 1:10000. Эксперимент при каждом разбавлении проводится в трех повторностях.

В каждый раствор помещаются 10 особей цериодафний на 48 ч, после чего ведется подсчет выживших особей. По полученным данным находится среднее значение для каждой из концентраций (табл. 2) и средний процент смертности A (табл. 3). Класс опасности определяется графическим методом с использованием пробит-анализа [14].

Таблица 2. Результаты биотестирования водных вытяжек

Отработанное масло	Показатель	Концентрация, %				
		100	10	1	0,1	0,01
Моторное	Количество выживших из 10 особей цериодафний	0	2	5	9	10
		0	1	4	8	10
		0	2	6	10	10
	Среднее значение выживаемости	0	1,6	5	9	10
	Выживаемость в контроле	10	10	10	10	10
Индустриальное	Количество выживших из 10 особей цериодафний	0	0	4	9	9
		0	0	3	7	8
		0	0	3	9	9
	Среднее значение выживаемости	0	0	3,3	8,3	9,0
	Выживаемость в контроле	10	10	10	10	10
Подсолнечное	Количество выживших из 10 особей цериодафний	1	2	6	8	9
		1	3	5	8	10
		1	2	6	9	10
	Среднее значение выживаемости	1	2,3	5,6	8,3	9,6
	Выживаемость в контроле	10	10	10	10	10
Льняное	Количество выживших из 10 особей цериодафний	3	6	10	10	10
		2	6	10	9	9
		3	7	9	10	10
	Среднее значение выживаемости	2,6	6,3	9,6	9,6	9,6
	Выживаемость в контроле	10	10	10	10	10

Для построения диаграммы и проведения расчетов степени токсичности необходимо вычислить средний процент смертности A [15].

$$A = \frac{X_k - X_m}{X_k} \cdot 100, \quad (1)$$

где X_k – выживаемость тест-объектов в контроле;

X_m – выживаемость тест-объектов в опыте.



Таблица 3. Результаты определения летальной концентрации

Отработанное масло	Показатель	lgC				
		2	1	0	-1	-2
Моторное	A, %	100	84	50	10	0
	Значение пробита	7,33	5,99	5,00	3,72	-
Индустриальное	A, %	100	100	65	13	6
	Значение пробита	7,33	7,33	5,39	3,89	3,45
Подсолнечное	A, %	90	77	44	17	4
	Значение пробита	6,28	5,74	4,85	4,05	2,67
Льняное	A, %	74	37	4	4	4
	Значение пробита	5,64	4,67	3,25	3,25	3,25

На основании полученных значений строится график зависимости пробитного значения от логарифма концентрации (рис. 1) и определяется концентрация (разведение исходного раствора), при которой наступает гибель 10% особей (при пробитном значении 3,72). На основании полученного значения концентрации устанавливается класс опасности.

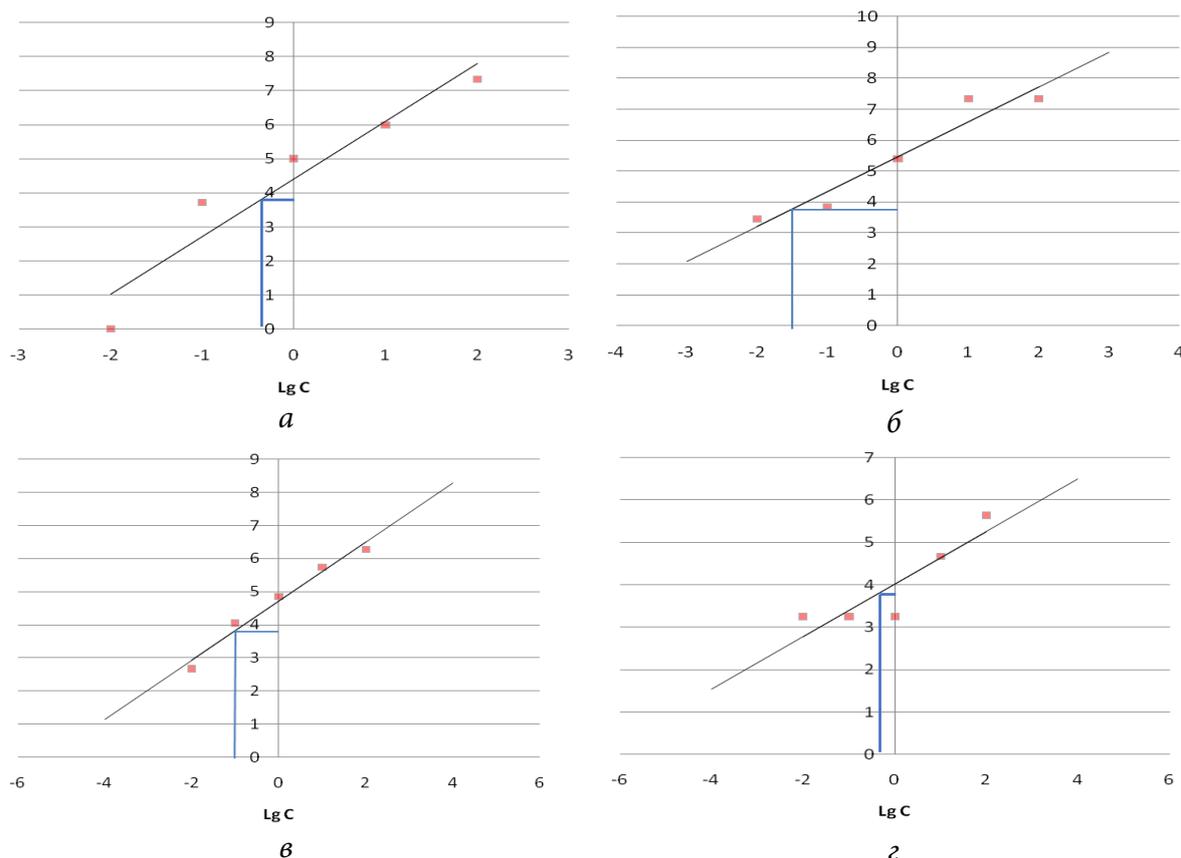


Рис. 1. Зависимость пробитного значения от логарифма концентрации для отработанного масла: а – моторного; б – индустриального; в – подсолнечного; г – льняного

По полученному значению летальной концентрации определяется класс опасности, согласно табл. 4.

**Таблица 4.** Значения кратности разведения водной вытяжки из отхода

Класс опасности	Кратность разведения водной вытяжки
I	> 10000
II	10000–1001
III	1000–101
IV	< 100
V	1

Кратность разведения рассчитывается по формуле

$$\text{ЛКР}_{10} = \frac{100}{C}, \quad (2)$$

где C – концентрация, при которой наступает гибель 10% особей, %.

Выводы и рекомендации

На основании полученных экспериментальных данных:

- для отработанного моторного масла концентрация, при которой наступает гибель 10% особей, составляет 0,400%, что соответствует разведению 250 – III класс опасности;
- для отработанного индустриального масла концентрация, при которой наступает гибель 10% особей, составляет 0,031%, что соответствует разведению 3225 – II класс опасности;
- для отработанного подсолнечного масла концентрация, при которой наступает гибель 10% особей, составляет 0,112, что соответствует разведению 891 – III класс опасности;
- для отработанного льняного масла концентрация, при которой наступает гибель 10% особей, составляет 0,500%, что соответствует разведению 200 – III класс опасности.

Теперь, зная класс опасности данных отходов, крайне важно разработать такую технологию его утилизации, чтобы его значение снизилось.

Список источников

1. Головников А.В., Филиппова О.П., Яманина Н.С., Копылов А.Б. Исследование структуры, свойств и физико-химических характеристик отработанных масел // *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*. 2012. № 1. С. 120-126.
2. Юрова Н.А., Филиппова О.П. Первичная токсикологическая оценка отработанных масел // *Шестидесят девятая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 20 апреля 2016 года, Ярославль: сб. материалов*. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2016. С. 463-466. 1 опт. диск.
3. Маммадли Р.Ш. Метод определения степени деградации отработанного моторного масла // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология*. 2020. № 1. С. 69-79. DOI: 10.15593/2224-9400/2020.1.06
4. Опасность отработанного масла и методы его переработки. URL: <https://eccoo.ru/othody/pere-rabotka/opasnost-otrabotannogo-masla-i-metody-ego-pererabotki.html>
5. Калашников А.А., Никитевич Н.В., Турчанов А.М., Кучкин А.Г., Миронова В.А. Утилизация отработанных масел // *Актуальные проблемы авиации и космонавтики*. 2013. Т. 1, № 9. С. 273-274



6. **Кулинич Н.Е., Мартынова Г.А., Корнеев С.В.** Оценка возможностей повторного использования отработанных масел в горно-обогатительных комбинатах АК "АЛРОСА" (ОАО) // *Экология и промышленность России*. 2013. № 10. С. 46-51. DOI: 10.18412-1816-0395-2013-46-51.
7. **Горбачева О.М., Боровский А.С.,** Системный анализ состояния автоматизации технологических процессов очистки отработанных масел // *Экология и промышленность России*. 2018. Т. 22, № 5. С. 54-58. DOI: 10.18412/1816-0395-2018-5-54-58.
8. **Григоров А.Б.** Получение пластичных смазок путем термической деструкции отработанных масел // *Экология и промышленность России*. 2019. № 2(59). С. 70-76. DOI 10.35477/2311-584X.59.70-76.
9. **Нехорошева А.В., Нехорошев В.П., Лодина И.В.** Применение отработанного трансформаторного масла в качестве основы для приготовления смазочной композиции для буровых растворов // *Безопасность труда в промышленности*. 2019. № 6. С. 59-64. DOI: 10.24000/0409-2961-2019-6-59-64.
10. **Соболенко А.Н., Тарасов В.В.** Эффективность регенерации отработанного моторного масла в зависимости от параметров процесса // *Труды Крыловского государственного научного центра. Химические технологии*. 2020. № 3(393). С. 68-78. DOI: 10.24937/2542-2324-2020-3-393-68-78.
11. **Остриков В.В., Тупотилов Н.Н., Корнев А.Ю.** Способы очистки отработанных масел // *Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика*. 2014. Т. 2, № 5-3(10-3). С. 248-252. DOI: 10.12737/6974.
12. **Филиппова О.П., Сергеев Е.С.** Исследование противокоррозионных свойств пигментов методом комплексного термического анализа // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2021. Т. 2, вып. 2. С. 98-102. DOI: 10.52957/27821900_2021_02_98. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-2>
13. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 4 декабря 2014 г. N 536 «Об утверждении Критериев отнесения отходов к I-V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду». URL: <http://docs.cntd.ru/document/420240163?marker=7DM0KB>
14. Федеральный реестр (ФР)1.39.2007.03221. Биологические методы контроля. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости цериодафний. URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293842/4293842244.htm>
15. Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов. URL: <https://files.stroyinf.ru/Data1/48/48872/index.htm>
16. **Сергеев Е.С., Филиппова О.П.** Токсикологическое исследование изменения класса опасности гальваношлама в процессе ферритизации // *Семьдесят четвертая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 21 апреля 2021 года, Ярославль: сб. материалов конф. В 2 ч. Ч. 1.* Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2021. С. 275-279. 1 CD-ROM.

Поступила в редакцию 24.10.2022

Одобрена после рецензирования 01.11.2022

Принята к опубликованию 09.12.2022