

Кириченко В.І.Хмельницький національний університет,
м. Хмельницький, Україна**КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ
ІЗ ТЕХНІЧНИХ ОЛІЙ:
НАНОТЕХНОЛОГІЇ ЕФЕКТИВНОГО
ВИКОРИСТАННЯ****Вступ**

Україна має практично необмежений потенціал виробництва таких технічних олій (ТО) як ріпакова (ріпол) та соєва генетично модифікована (соеол-гм), які є поновлювальною і екологічно безпечною сировиною, альтернативною досить ресурсообмеженим екологічно небезпечним та в цілому помірним за якістю традиційним матеріалам паливно-мастильної галузі мінерального (нафтового) та синтетичного походження. Проте, олії за певними своїми функціональними властивостями поступаються якісним традиційним матеріалам галузі, а саме тому є необхідність і техніко-економічна доцільність модифікувати недосконалу за своїми певними властивостями структуру олій з чітко окресленою метою: досягти більш якісних наперед визначених функціональних їх властивостей.

Отже, пошук економічно і технологічно доступних і доцільних методів, способів і технологій ціле напрямленого хімічного модифікування структури ТО складає суть, об'єкт, предмет, мету і завдання даного дослідження. Практика вирішення таких проблем переконує, що найбільш ефективним напрямком повинен бути напрям комплексного перероблення ТО з одержанням широкого асортименту проміжних і цільових (товарних) матеріалів різного призначення на засадах безвідходності, потенційних можливостей розширення їх асортименту та покращення їх якості.

Аналіз стану дослідженості проблеми перероблення ТО на нові якісні, екологічно безпечні біосинтетичні матеріали дозволив окреслити напрями найбільш актуальних та нагальних питань, зокрема: комплексності переробних процесів; модульності їх будови, ком позиційності як рівні сировини, так і на рівні біопродукції; акцентування уваги на трибо хімічних і трибо логічних аспектах ефективного використання нових біоматеріалів в нанотехнологіях вузлів тертя.

Постановка завдання

Нами запропонований оптимальний варіант комплексної переробки технічних олій, зокрема ріполу, соеолу-гм на біосинтетичні продукти широкого асортименту в тому числі і на базову пасту-концентрат для приготування головних типів мастильно-холодильних засобів (МХЗ) для обробки металів відповідно до стандарту DIN 51.385: а) емульсолів типу «олива у воді»; б) оливних емульсій типу «вода в оливі»; в) пластичних мастил [1, 2, 4]. Розробка технології переробки олій (в першу чергу ріполу) спиралась на визначений нами концептуальний підхід до проблеми «олії – паливно-мастильні біоматеріали», коли будь-яка окрема технологія повинна розглядатись як складова єдиного ієрархічно-модульно побудованого комплексу переробки олій за всіма можливими методами і напрямками [1, 2, 3]. Сутність запропонованої нами інноваційної технології переробки технічних олій на нові МХЗ відображається структурно-логічними схемами рис. 1 - 2.

Як видно з рис. 1 - 2, технологія в цілому починається із первинної переробки олій, яка реалізується за розробленим алгоритмом процесів: а) повний низькомолекулярний алкохолізу ріполу (метанолізу чи етанолізу) із трансформуванням триацилгліцеринних їх структур у відповідні естери вищих жирних кислот (ВЖК, частіше ненасичених загальних формул $U-C(O)-OH$, рідше насичених $S-C(O)-OH$); б) потім – гліцеролізу олій вторинним гліцерином (накопичуванню після метанолізу–етанолізу) з модифікацією триацилгліцеринів у суміш моно- і діацилгліцеринів олій; в) сульфідкування проміжних продуктів метанолізу та гліцеролізу, їх оптимізованих сумішей та розчину ріполу в меролі, яке супроводжується приєднанням сульфідних чи дисульфідних груп за місцем подвійних зв'язків ацильних залишків [2, 4, 5, 6].

Далі, виходячи із необхідного і достатнього асортименту проміжних продуктів, похідних від первинної переробки олій, а також із вибраної базової олії – ріполу, соеолу чи пальмолу, здійснюють вторинний процес – високотемпературне часткове омилення оптимізованих композицій ріполу із олівами-присадками та мінеральними олівами. При цьому одержують проміжну базову пасту як сировинну основу для виробництва будь-яких типів МХЗ. Як видно з рис. 2, методом компаундування проміжної пасти з гліцеролом і меролом, а також із сульфідвмісними біоолівами-присадками (зокрема ріпсол-мерсол-nS) одержують базову пасту, яку зручно транспортувати і виходячи із неї безпосередньо у споживача готувати (відповідно до наданої інструкції) конкретні типи МХЗ для виробничих потреб [4, 7, 8].

Аналіз рис. 1 - 2 переконує, що саме комплексна переробка олій (в першу чергу ріполу) має декілька визначальних рис, зокрема: 1) повну циклічність (замкнутість) всіх технологічних операцій переробки; 2) практичну безвідходність виробництва багатьох типів МХЗ і біопалива; 3) можливість виробництва цілого комплексу продуктів – компонентів для виробництва багатьох типів МХЗ, включаючи і протизношувально-протизадирні присадки; 4) виробництво базової пасти-концентрату як продукту, зручного для транспортування з можливістю приготування емульсій на конкретному металообробному підприємстві.

Результати дослідження

Особливості побудови технологічної схеми виробництва нових МХЗ полягають в тому, що вона складається з трьох модульних, типових технологічних операцій (за виключенням операцій метанолізу і гліцеролізу олій як складників процесів первинної переробки олій), а саме:

1) операції сульфидування сумішей типу «олія-метилові естери ВЖК», наприклад «ріпол-мерол», яка реалізується за певною технологією, що ставить за мету одержання спочатку біооливи-S-присадки, а далі на її основі і поліфункціональних біоолив-SPN-присадок;

2) операції омилення спеціально підібраних композицій типу «олія-сульфидовмісна олива-присадка-мінеральна олива», наприклад, ріпол-ріпсол-мерсол-I-12A (або I-20A) концентрованим водним розчином $NaOH$ за високої температури і при інтенсивному перемішуванні з метою одержання проміжної пасти-1;

3) операцій компаундування за двома напрямками: а) продуктів омилення олійної композиції та продуктів гліцеролізу ріполу з одержанням проміжної пасти-2; б) проміжної пасти-1 і функціональних добавок (в т.ч. і присадок) з одержанням базової пасти-концентрату.

Нами розроблений принцип ієрархічної послідовності технологічних операцій комплексної переробки ріполу на товарні типи МХЗ (рис. 2), а саме: від первинних – до основної, а потім – через допоміжну операцію аж до технології виробництва товарних продуктів [2, 4, 6].



Рис. 1 – Структурно-системна модель проекту комплексної переробки технічних олій на біо синтетичні матеріали широкого асортименту та різних галузей призначень

Функціональна роль окремих компонентів в складі базової пасти-концентрату [1, 4, 7]: а) натрієві мила ВЖК (сульфидованих і нессульфидованих) – загущувачі, поверхнево активні речовини (ПАР), частково антифрикційні добавки; б) моно- і діацилгліцерини ВЖК – біооливні компоненти високої трибохімічної активності, антифрикційні і протизношувальні компоненти; в) сульфідні і дисульфідні групи в складі ацильних залишків гліцеридів, а також в складі ВЖК у формі їх натрієвих миль – протизношувально-протизадирні присадки; г) гліцерол технічний – емульгатор і диспергатор, прискорювач процесів теплообміну; д) оливи мінеральні – дисперсійна і антифрикційна фаза.

Важливо підкреслити, що первинні процеси переробки ріполу (рис. 3 - 4) по-суті відображають первинні операції переробки композицій олій на основі ріполу, тобто процеси метанолізу, гліцеролізу і сульфидування. Власне, процеси виробництва всіх типів нових МХЗ починаються із основної технології – омилення оптимізованих сумішей продуктів (етап 3) з одержанням проміжної пасти як композиції оми-

лених продуктів і мінеральних олів. Передбачається також допоміжна операція – компаундування продуктів переробки в однотипному реакторі з інтенсивним перемішуванням і нагріванням (рис. 3 - 4). Основні технологічні процеси відображаються етапом 4 даної схеми як операції переробки базової біопласти на різні за призначенням і класифікацією типи МХЗ аж до товарних продуктів. Причому, нові товарні МХЗ нами класифіковані відповідно до двох прийнятих систем класифікації: а) стандартом ISO 6743/7; б) системою НВО «Масма». Проведені операції віднесення їх до певної категорії продуктів та індекс-сації кожної категорії і типу продуктів за двома прикметами (табл. 2) [7, 8, 9, 10, 11].

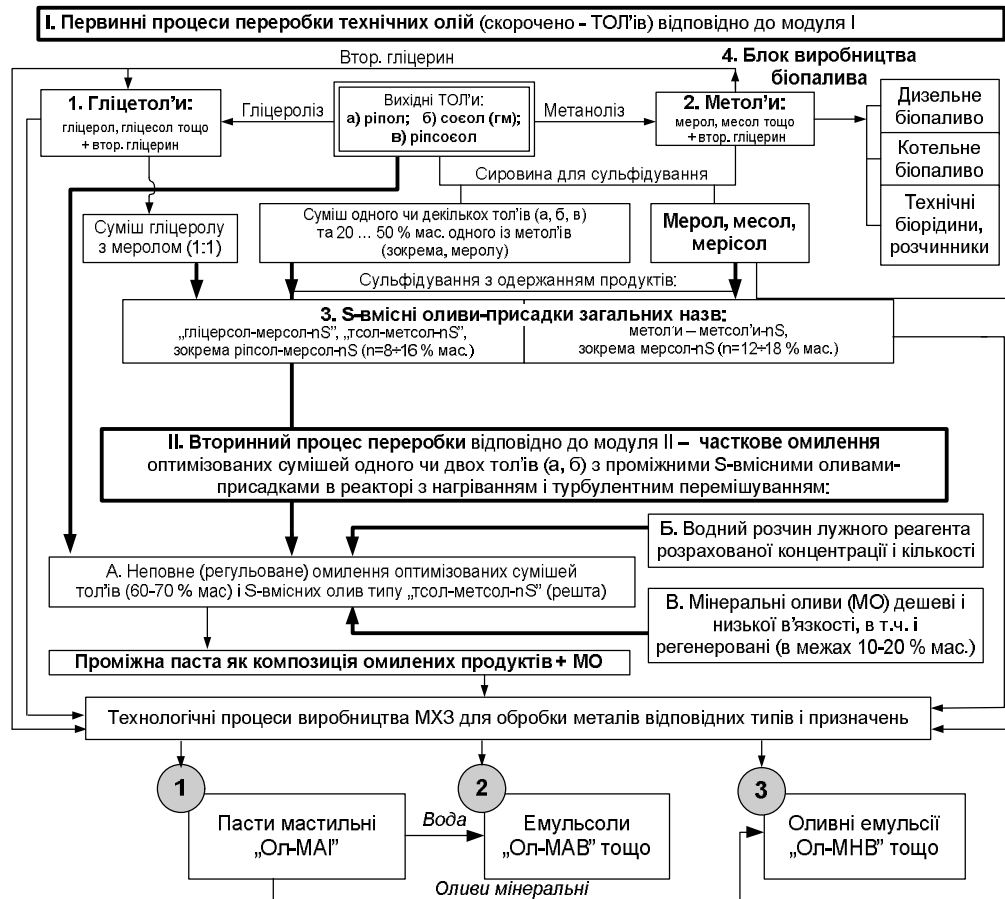


Рис. 2 – Структурно-логічна схема ієрархічного і комплексного підходів до переробки технічних олій на мастильно-холодильні засоби (МХЗ) для обробки металів

Таблиця 1

Класифікація нових мастильно-холодильних засобів (МХЗ) за двома прийнятими в даній галузі системами

Класифікація за стандартом ISO 6743/7-92		Класифікація за пропозицією НВО «МАСМА»	
категорія продуктів та їх назви	клас <i>L</i> , група <i>M</i>	індексация	
		за фізико-хімічною природою і наявністю присадок	за ступенем легування присадками за їх типами
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
1. Пластичні мастила і пасти, які змішуються з водою: – в т.ч. і на основі комплексної переробки ріполу («Ол-...»)	МАІ	-	-
	Ол-МАІ	Ол-МАІ-П1	Ол-МАІ-П1а (П1бвг)
2. Оливні МХЗ 2.1. Із антикорозійними властивостями – в т.ч. і на основі ріполу («Ол-...»)	МНА	М1.0; М2.0; М3.0*	-
	Ол-МНА	Ол-МНА-М1.0; М2.0	-

Продовження таблиці 1

1	2	3	4
2.2. Типу МНА з антифрикційними властивостями – в т.ч. і на основі ріполу («Ол-...») – в т.ч. і на основі ріполу («Ол-...»)	МНВ Ол-МНВ Ол-МНД	М1.П1а; М2.П1а тощо Ол-МНВ-М1.П1а тощо Ол-МНД-М1.П1бвг (М2.П1бвг) тощо	М1.П1а, М2.П1а тощо Ол-МНВ-М1.П1а тощо Ол-МНД-М1.П1бвг (М2.П2бвг) тощо
3. Водозмішувани MX3: 3.1. Концентрат із антикорозійними властивостями, який утворює з водою «молочні» емульсії – в т.ч. і на основі ріполу («Ол-...») 3.2. Концентрат типу МАА із антифрикційними властивостями . – в т.ч. і на основі ріполу («Ол-...») 3.3. Концентрат МАА для роботи у важких умовах обробки – в т.ч. і на основі ріполу («Ол-...»)	МАА Ол-МАА МАВ Ол-МАВ МАС Ол-МАС	Е1.0 Ол-МАА-Е1.0 Е1.Па Ол-МАВ-Е1.Па (Е2.Па) тощо Е1.П1бвг Ол-МАС-Е1.П1бвг	Е1.0 Ол-МАА-Е1.0 Е1.П1а; Е1.П2а тощо Ол-МАВ-Е1.Па (Е1.П2а; Е2.П1а) тощо Ол-МАС-Е1.П1бвг (Е1.П2бвг, Е2.П1бвг) тощо
*Містять інгібітори корозії Примітка: Групи в'язкості за стандартом ISO 3448: М1 – 2, 3, 5, 7, 10; М2 – 15, 22; М3 – 32, 46, 68, 100.			

Розроблені нами принцип ієрархічності технологічних операцій та технологічна схема виробництва як біоолив-*S*-присадок (чи –*S,N*–) присадок, так і товарних *MX3* для обробки металів (рис. 3 і 4) відображають не лише послідовність технологічних операцій, сировинні і матеріальні потоки, а і вибір та компонування типового технологічного обладнання, апаратів і устаткування. Проведені всебічні стендові випробування нових біоматеріалів із технічних олій на такому трибометрі як чотири-кульова машина тертя (ЧМТ), вузол тертя якої оснащений герметичною камерою для заливання і випробування робочих емульсій.

Результати випробувань нових оливних композицій *MX3*, створених на основі дешевих низьков'язкісних мінеральних олів типу *I-5A*, *I-12A* з додаванням двох типів присадок в певному інтервалі концентрацій:

а) кращої традиційної поліфункціональної *SP*-присадки ДФ-11;

б) нової біооливи-*S*-присадки «рісол-мерсол-10*S*»;

в) нової *SPN*-присадки ТФФС-БТА на машині тертя ЧМТ переконливо довели, що за основними триботехнічними показниками (навантаженнями $P_{кр}$ і $P_{зв}$, плям зношування кульок d) не лише не поступаються традиційній присадці, а й перевищують її за відповідними показниками (табл. 2) [1, 2, 4, 5, 8, 9].

Таблиця 2

Вплив присадок і олив-присадок різної будови на триботехнічну ефективність оливних *MX3* в процесах їх випробувань на машині тертя ЧМТ

Базова олива + присадки (чи оливи-присадки)	Концентрація присадки в оливі, % мас.	Навантаження, кН		Пляма зношування d , мм
		$P_{кр}$	$P_{зв}$	
Олива <i>I-12A</i> *	–	0,5	1,6	0,86
Діалкілдитіофосфат цинку (ДФ-11)	0,5	0,84	1,6	0,46
Діалкілдитіофосфат цинку (ДФ-11)	3,0	0,84	1,68	0,35
Рісол-мерсол-10 <i>S</i> * (нова, сульфидована суміш ріполу і 20 % меролу)*	0,5	0,95	1,96	0,56
Рісол-мерсол-10 <i>S</i> * (нова, сульфидована суміш ріполу і 20 % меролу)	3,0	1,03	2,12	0,52
<i>SPN</i> -присадка ТФФС-БТА (нова, трифенілфосфінсульфід + бензотриазол)	0,5	1,46	2,90	0,42
<i>SPN</i> -присадка ТФФС-БТА (нова, трифенілфосфінсульфід + бензотриазол)	3,0	1,52	3,27	0,40

**I-12A* - мінеральна олива низької в'язкості без присадок; Рісол – ріпакова олія (ріпол) сульфидована, мерсол – метилові естери ВЖК ріполу сульфидовані, мерол-метилові естери ВЖК ріполу

**Порівняння змащувальних властивостей водних емульсій:
традиційних [10] і нових, на основі ріполу**

Емульсія (концентрація)	Навантаження, кН		Пляма зношування d_3 , мм
	критичне P_K	зварювання P_3	
Аквол-6 (5 %-на емульсія)	1,52	1,88	0,92
Мобілмет-150 (5 %-на емульсія), США	1,62	1,96	0,97
Аквол-2 (5 %-на емульсія)	1,35	1,72	0,83
Сімперіал Т20 (5 %-на емульсія), США	1,26	1,58	0,90
Ол-МАН-Е1.П1а (нова 5 %-на емульсія)	1,57	1,92	0,85
Ол-МАН-Е1.П1бвг (нова 5 %-на емульсія)	1,65	1,98	0,80

Технологію приготування рідинних МХЗ відображено на рис. 3 і 4. Нову базову біопасту Ол-МАІ-ПІ пропонується виробляти за двома варіантами технологій комплексної переробки ріполу, які характеризуються низкою таких інноваційних рис як: а) ієрархічність технологічного ланцюга, який починається із розроблених первинних процесів переробки ріполу на цілу низку проміжних біопродуктів та біопалива; б) циклічність (замкнутість) всіх технологічних операцій переробки ріполу, а отже і практичну безвідходність виробництва; в) можливість одержання всього необхідного асортименту напівпродуктів і присадок для виробництва будь-яких типів МХЗ; г) підвищення трибохімічної активності нових МХЗ за рахунок використання проміжних продуктів переробки ріполу – гліцеролу та вторинного гліцерину як досить полярних компонентів з властивостями емульгаторів, диспергаторів, ПАВ, трибохімічних активаторів [1, 2, 4, 5, 8, 11]; д) реалізація простого і оптимізованого методу одержання важливої в технології нових МХЗ компоненти – сульфідвмісної біооливи-присадки типу «ріпсол-мерсол-nS» (із регульованим вмістом n, % мас. сульфідних груп), що сягає значень від 12 до 20 % мас.; е) націленість всього технологічного ланцюга на виробництво одного базового і зручного для транспортування та зберігання продукту – пластичної біопасту Ол-МАІ-ПІ [2,4, 5, 8, 9].

Таблиця 4

Порівняння змащувальних властивостей оливних МХЗ: традиційних [10] і нових, на основі ріполу

Оливні МХЗ	Навантаження, кН		Індекс зношування, I_3	Пляма зношування d_3 , мм	Коефіцієнти тертя, f_n/f_k^*
	критичне P_K	зварювання P_3			
МР-5 у (вітчизняна оливна композиція)	1,12	4,40	77	0,56	0,12/0,13
МР-8 (вітчизняна оливна композиція)	1,60	5,00	70	0,60	0,10/0,10
Тредкат-99 (імпортна композиція, США)	1,57	4,65	82	0,55	0,13/0,15
Мобілмет-455 (США)	1,64	5,30	85	0,52	0,12/0,14
Ол-МНВ-М2.П1а, нова	1,62	4,75	80	0,50	0,11/0,12
Ол-МНД-М2.П1бвг, нова	1,67	5,25	87	0,56	0,12/0,13

* f_n і f_k – коефіцієнти тертя відповідно на початку і в кінці випробувань

За своїм складом і властивостями нова базова біопаста є багатокомпонентним і багатофункціональним продуктом, на основі якого з використанням відповідного дисперсійного середовища за досить простою технологією (нагрівання до температури в межах від 30 до 40 °С та інтенсивне перемішування протягом 15 - 30 хв) готують рідинні МХЗ двох типів [4, 7, 8, 10]:

водний емульсол (≈ 30 % мас.), виходячи з пасти і води твердістю 3,5 - 4,0 мекв/л, $pH = 7$, з якого далі готують робочі емульсії типів Ол-МАН-Е1.П1 та Ол-МАН-Е1.П1 (дані випробувань представлені в табл. 3).	оливну емульсію-концентрат (≈ 50 % мас.), виходячи із пасти і мінеральних олів, з якої готують робочі емульсії типів Ол-МНВ-М2.П1 та Ол-МНД-М2.П1 (дані випробувань представлені в табл. 4).
---	---

Нові товарні МХЗ на основі ріполу (пластині мастила і пасти, водні емульсоли та оливні емульсії) ідентифіковані відповідно до своєї структури, властивостей і призначень та включені в сучасну класифікацію МХЗ за двома прийнятими в даній галузі системами (табл. 1) [7, 8, 9].

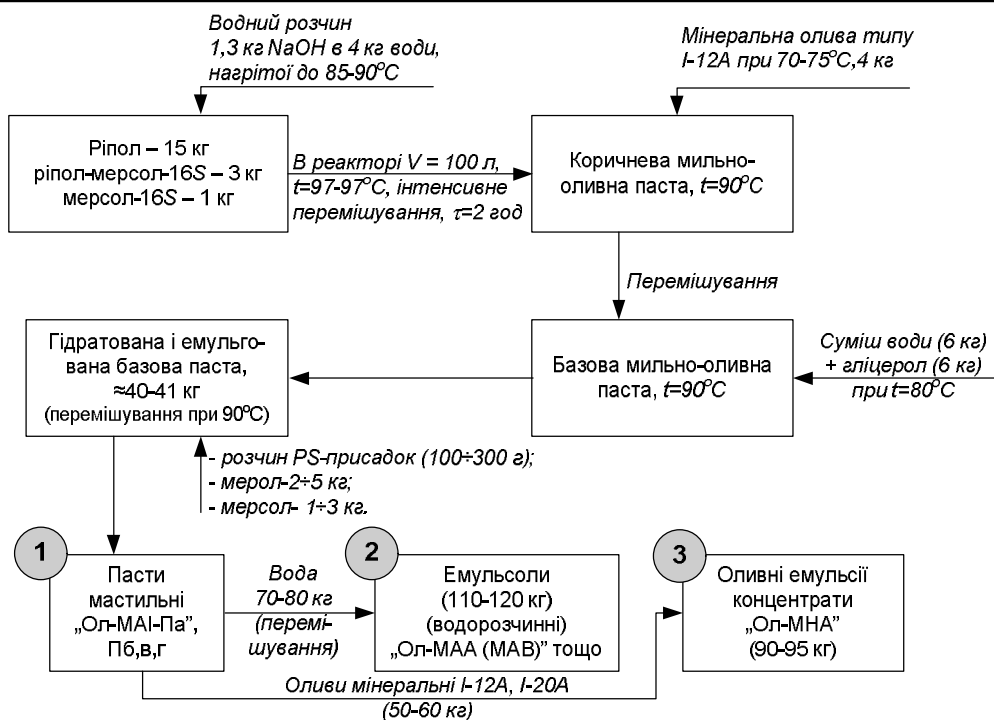


Рис. 3 – Структурно-логічна схема технологій виробництва базової мастильної біопасті емульсорів і оливних емульсій за рецептурою прикладу 1

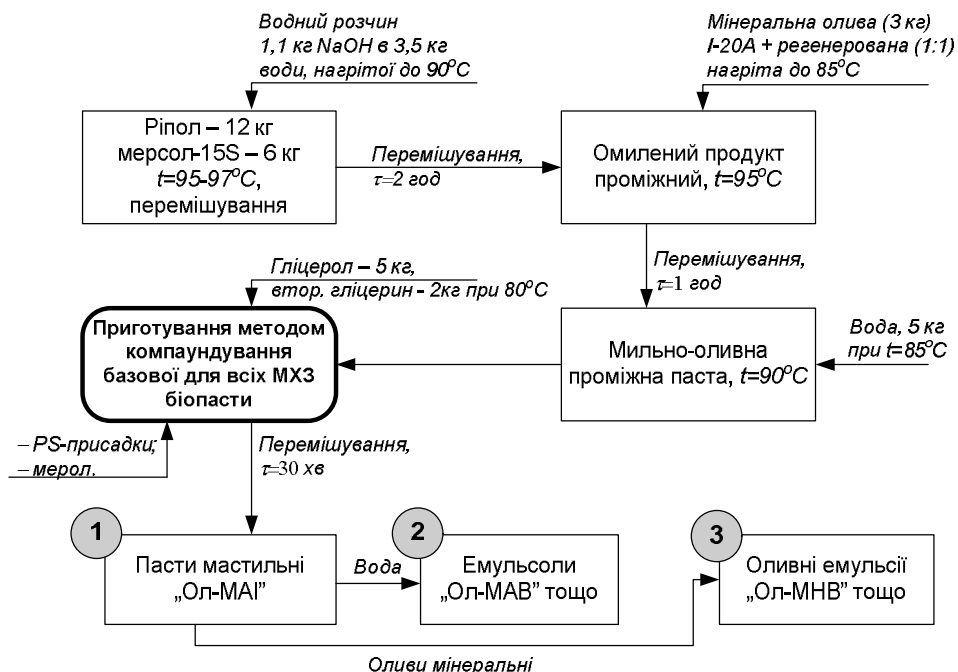


Рис. 4 – Структурно-логічна схема технологій виробництва базової мастильної біопасті, емульсорів і оливних емульсій за рецептурою прикладу 2

Результати дослідження проблеми комплексної переробки олій дозволили: 1) сформувати наукові основи переробки олій на МХЗ для типових процесів обробки металів; 2) визначити місце і роль модуля виробництва МХЗ в цілісній системі переробного комплексу; 3) довести важливість принципу ієрархічності технологічних операцій переробки олій на МХЗ; 4) розрахувати матеріальний баланс виробництва; 5) розробити технологічну схему модуля; 6) довести практичний зв'язок між будовою і властивостями нових МХЗ і трибо хімічним механізмом їх використання в процесах, а також закономірностями досягнення високої експлуатаційної ефективності цих процесів.

Висновок

Дослідженням доведено трибохімічну активність біосинтетичних мастильних матеріалів, яка обумовлена їх структурою як біо-ПАР, тобто високою поверхневою активністю, що і забезпечує належні функціональні властивості в перебігу використання у вузлах тертя. Результати випробувань нових композицій біо-МХЗ показали, що за основними трибохімічними показниками вони не поступаються традиційним матеріалам, а й перевершують їх за відповідними показниками. Порівняння змащувальних властивостей водних і оливних емульсій традиційних і нових, на основі ріпакової олії, переконує у високих експлуатаційних показниках нових біоматеріалів.

Література

1. Кириченко В.І. Теплотехнічні, триботехнічні і технологічні характеристики мастильних матеріалів на основі нових базових олів / Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, В.В. Ковтун // Проблеми трибології. – 2002. – № 1. – С. 34-39.
2. Кириченко В.І. Мастильно-охолоджувальні засоби із технічних олій: функціональні властивості та їх вплив на ефективність обробки металів / В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко // Хімічна промисловість України. – 2008. – № 4. – С. 17-25.
3. Кириченко В.І. Биосинтетические материалы из технических масел в контексте энерго- и ресурсосберегающих технологий их комплексной переработки. – Ч. 1 «Проблема комплексной переработки масел: состояние и перспективы решений» / В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко // Научн.-практ. журнал «Масложировой комплекс». – Днепропетровск, 2009. – №1(24). – С. 49-54.
4. Пат. 71073, Україна, 2004. С10М129/56, С10М133/08, 135/00. – Пластична паста подвійного призначення для процесів механічної обробки металів / В.І. Кириченко, В.П. Свідерський. – Заявл. 16.07.2003; Опубл. 15.11.2004, Бюл. №11, 2004.
5. Пат. 65014, Україна, 2006. С10М115/00, С10М101/04, С10129/08, С10М137/00. – Мастильна композиція «Глірапсол-nS-МАРН» / В.І. Кириченко, В.П. Свідерський Заявл. 24.04.2003; Опубл. 15.09.2006, Бюл. №9, 2006.
6. Пат. №91623. Україна, МПХ С10М177/00, 111/00,141/00; С07С67/00, 31900. – Спосіб одержання базових для галузі ММ біосинтетичних олів – присадок./В. В. Кириченко, В.І. Кириченко, заявл. 24.12.2008. опубл. 25.06.2010. Бюл. №12, 2010.
7. Ребиндер П.А., Венстрем Е.К. Влияние среды и абсорбционных слоев на пластическое течение металлов. – В кн.: П.А. Ребиндер, Избр. тр.: Поверхностные явления в дисперсных системах. – М.: Наука, 1979. – С. 154-169.
8. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов / С.Г. Энтелис, Э.М. Берлинер, В.А. Горлевский [и др.]. – М.: Машиностроение, 1995. – 496 с.
9. Stephina Vaclav. Lubricants and specia fluids / V.Stephina. V. Vesely. – Amsterdam. London. New York. Tokio. 1992.-700p.
10. Mortier R. M. Chemistry and technology of Lubrication / R. M. Mortier. S. T. Orzulik. – Eds. Blackie and Son Ltd.. Glasgow. 1997. – 610 p.
11. Rudnick L. R. Syntethics, Mineral Oils and Bio-Based Fluids / L. R. Rudnick. – Ed Marsel Dekker. - New York. 2005. – 680 p.

Надійшла 26.03.2012