

Гаврилюк М. А., Ранський А. П., Кватернюк С. М. (Україна, Вінниця),
Ранський Т. А. (Україна, Дніпропетровськ)

НОВІ МАСТИЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ІНДУСТРІАЛЬНИХ ОЛИВ, ТІОАМІДІВ ТА ЇХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК

Світове споживання мастильних матеріалів, що отримують, головним чином, на базі мінеральних олив і, частково, на основі синтетичних, складає 0,8 % від споживання сирової нафти [1]. Сучасні технології, машини і механізми висувають до мастильних матеріалів цілий ряд жорстких вимог по навантажувальним, протизносним, протизадирним властивостям, густині, стійкості до окиснення та корозії, а також токсикологічній безпеці по відношенню до людини. Чисті оливи та мастила не в змозі задовольнити цілому ряду таких вимог, тому виникає нагальна потреба вводити до складу базових олив хімічні добавки (присадні матеріали). Задача створення поліфункціональних присадних матеріалів в світовій практиці вирішується за кількома напрямками:

– введення до складу однієї органічної сполуки (присадного матеріалу) декількох функціональних груп (карбоксильної, аміної, гідроксильної, трихлорметильної, тіоамідної, дитіокарбамідної, дитіофосфатної і т. д.);

– введення декількох органічних сполук (паketу присадних матеріалів), що можуть мати декілька або одну функціональну групу.

Перший напрям не виправдав себе, оскільки в процесі тертя такі присадні матеріали швидко окиснюються, взаємодіють з продуктами реакцій окиснення і випадають із олив у вигляді суспензій або твердих речовин. Дещо по-іншому поведуть себе координаційні сполуки, зазвичай метал-хелати, що мають низькі значення добутку розчинності та високі температури плавлення. В процесі тертя вони стійкі, не порушується їх хімічна структура, а при незначній дисоціації самі продукти цього процесу, наприклад, арилалкілтіокарбамідат-аніон, самі по собі є активними присадними компонентами, що покращують експлуатаційні характеристики базових олив та мастил. В другому варіанті (паket присадних матеріалів) їх частка в оливах та мастилах досягає 30 % від загального об'єму, що призводить до суттєвого їх подорожчання [2]. Пошук нових ефективних вітчизняних присадних матеріалів, що мають поліфункціональні властивості, дає змогу суттєво скоротити їх процентний вміст в базових оливах та мастилах і в кінцевому варіанті зменшити їх собівартість, отримати суттєву економію мастильних матеріалів, металу та електроенергії. Так, в США зниження тертя дозволяє зменшити енергетичні витрати на 4,5 %, така економія, включно з опосередкованою, оцінюється в 40 млрд. дол. в рік.

На сьогодні сучасні високоякісні моторні оливи мають у своєму складі до 12 % присадних матеріалів різного призначення. Причому, тенденція до їх збільшення має місце при виробництві у всіх розвинених країнах. Для забезпечення мастильних матеріалів необхідною кількістю присадок, випуск останніх за найближчі 10-15 років повинен різко збільшитись. Таким чином, виробництво присадних матеріалів можна розглядати як нову потужну галузь багатотоннажного виробництва.

В умовах обмеженої сировинної бази в Україні та підвищення вимог до експлуатаційних характеристик олив, зростання обсягів мастильних матеріалів досягається не лише за рахунок зростання об'ємів їх виробництва, а, головним чином, в результаті підвищення їх якості. В цьому випадку різко зростає роль присадних матеріалів, використання яких з кожним роком різко зростає [3].

З врахуванням вищевикладеного, нами були синтезовані і досліджені в якості присадних матеріалів до індустриальних олив (И-20, И-20А, И-40, И-40А, И-50, ИПП-114) багаточисельні органічні сполуки (заміщенні тіосечовини, ксантогенати, дитіокарбамати, тіоаміди) та їх метал-хелати, які реалізують ефект вибіркового переносу [4].

Вибірковий переніс було встановлено ще у 1956 р. в парах тертя бронза-сталь [5], однак, не дивлячись на багаточисельні публікації [6], сутність цього явища до теперішнього часу не встановлена, що викликає гострі дискусії. Очевидно, причиною тому є те, що вибіркового переніс, як явище природи, включає в себе малодосліджені питання різних галузей наук: фізичної хімії (мезоморфізм), хімічної фізики (каталітичне окислення різних вуглеводнів, що складають основу мінеральних олив та мастил), органічної хімії (утворення полімерних структур в процесі тертя), металоорганічної хімії (утворення комплексів, їх стійкість, металолігандний каталіз і т.д.), а також координаційної хімії (синтез координаційних сполук в процесі тертя при високих навантаженнях, тиску та температурі; їх перекомплексування в процесі тертя та участь в реалізації динамічної рівноваги процесу $\text{Cu}^{\circ} + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{\circ} + \text{Cu}^{2+}$). Дослідження механізму вибіркового переносу ускладнюється не лише багаточисельними фізичними, хімічними та механічними явищами у вузлах тертя, відсутністю надійних інструментальних кількісних методів дослідження протизносних, антифрикційних і антиокиснювальних властивостей, а й відсутністю в теорії тертя і зносу фундаментальної залежності, яка б дозволила проводити розрахунки та управляти тертям [5].

Дослідження протизносних і антифрикційних властивостей індустриальних мастил на основі тіоамідів та їх метал-хелатів проводили на машині тертя типу СМЦ-2 з парою тертя колодка-ролик зі швидкістю 1,5 м/с і шляхом тертя $5 \cdot 10^3$ м. Матеріал ролика – сталь 40 Х, колодки – бронза БрАЖ 9-4. Коефіцієнт взаємного перекривання дорівнював 0,13. Початкова шоркстість 0,30-0,60 мкм для сталюго зріза та 0,62-0,80 мкм для бронзового. При дослідженні знос реєстрували ваговим методом з використанням аналітичних вагів 2 кл. точності типу ВЛР-200. Вагову інтенсивність зносу I визначали за формулою:

$$I = \frac{Q}{S \cdot L},$$

де Q – втрата маси зразка, г;

S – площа контакту, м^2 ;

L – шлях тертя, м.

Температуру в зоні тертя вимірювали хромель-капелевою термопарою, а силу тертя – за допомогою тензобалки. Вибір оптимальних концентрацій проводили при навантаженнях, що були близькими до граничних. В одному із варіантів досліджень граничне навантаження складало $P_{\text{max}} = 33$ МПа [6-9]. Результати досліджень наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Результати досліджень протизносних та антифрикційних властивостей індустриальних олив ІГП-18 (Рязанський НПЗ, РФ), ІГП-114 („Куйбишевнафтооргсинтез”)

| № композиції | Склад мастильної композиції | Знос I , г | Коефіцієнт тертя $f_{\text{тр}}$ |
|--------------|-----------------------------|--------------|----------------------------------|
| 1 | База* олив ІГП-18 | 0,00140 | 0,01 – 0,02 |
| 2 | База* + 0,05 % ПМ ДХТИ-Л | 0,00045 | 0,01 – 0,02 |
| 3 | База* + 0,1 % ПМ ДХТИ-Л | 0,00050 | 0,017 – 0,025 |
| 4 | База* + 0,2 % ПМ ДХТИ-Л | 0,00036 | 0,012 – 0,020 |
| 5 | База* + 0,1 МБТА | 0,00072 | 0,015 – 0,020 |
| 6 | База* + 0,1 РМ | 0,00062 | 0,010 – 0,015 |
| 7 | Базова олива ІГП-114 | 0,00400 | 0,050 – 0,070 |
| 8 | ІГП-114 + 0,1 % ПМ ДХТИ-Л | 0,00700 | 0,01 – 0,18 |
| 9 | ІГП-114 + 0,1 Т4Г | 0,00200 | 0,035 |

База* – нафтова фракція мінеральних олив, яку використовують при виробництві промислових індустриальних олив (ІГП-18, ІГП-114).

Із наведених в табл. 1 результатів витікає, що присадка ПМ ДХТИ-Л в індустриальних оливах ІГП-18 в 3,1-4,0 рази зменшує протизносні властивості в інтервалі концентрацій 0,05- 0,20 % мас., при цьому антифрикційні властивості практично не змінюються. З метою вивчення технологічності процесу отримання присадки ПМ ДХТИ-Л були дослідженні на антифракційні та протизносні властивості як вихідні сполуки (№ 5), так і продукти реакції (№ 6) без їх додаткового розділення на компоненти. Було встановлено, що наявність у кінцевій реакційній масі вихідних сполук, що не вступили в реакцію, і продуктів взаємодії погіршують мастильні характеристики композицій у порівнянні з „чистими” діючими речовинами, але в 2 рази їх покращують у порівнянні з „Базою” оливи ІГП-18 (№ 1).

Була досліджена серія присадок ПМ ДХТИ-1 – ПМ ДХТИ-4 в індустриальній оливі И-20А на протизносні, антифрикційні та антиокиснювальні властивості (тертя визначали на чотирикульковій машині; термоокиснювальні властивості визначали ампульним методом за кількістю поглинутого кисню за 5 годин).

Результати досліджень протизносних (рисунок 1) та антифрикційних (рисунок 2) властивостей досліджених композицій показує, що як протизносні, так і антифрикційні властивості композицій з присадками серії ПМ ДХТИ значно переважають И-20А з промисловою присадкою ДФ-11.

Таким чином, наведені дані показують, що тіоаміди та їх метал-хелати в базових індустриальних оливах суттєво покращують протизносні та антифрикційні властивості, реалізуючи при цьому ефект внутрішнього переносу.

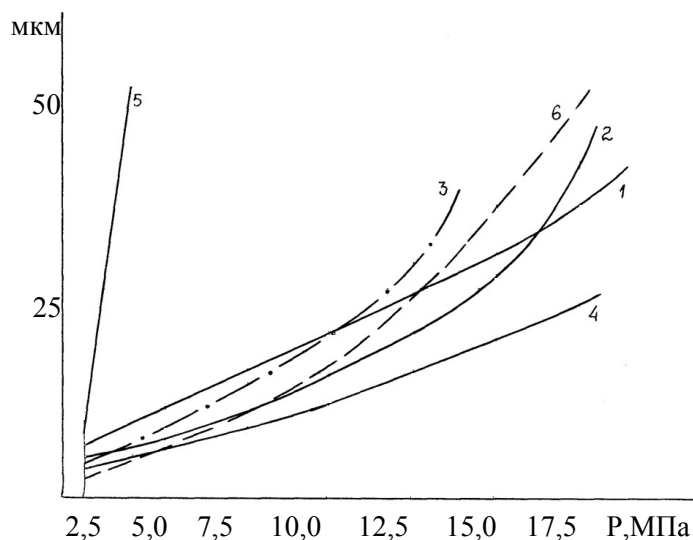


Рисунок 1 – Залежність зносу від навантаження композицій И-20А з присадками ДХТИ:
 1 – И-20А + ПМ ДХТИ-1; 2 – И-20А + ПМ ДХТИ-2; 3 – И-20А + ПМ ДХТИ-3;
 4 – И-20А + ПМ ДХТИ-4; 5 – И-20А + ДФ-11; 6 – гліцерин

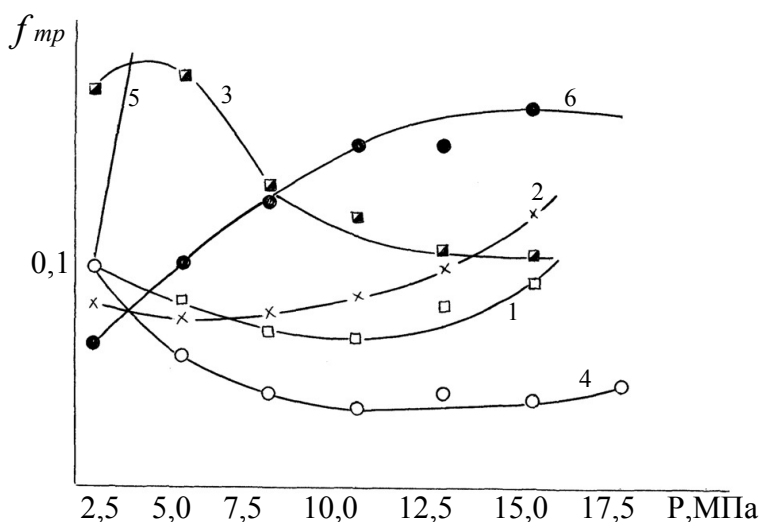


Рисунок 2 – Антифрикційні властивості олив И-20А з присадками серії ПМ ДХТИ:
 1 – И-20А + ПМ ДХТИ-1; 2 – И-20А + ПМ ДХТИ-2; 3 – И-20А + ПМ ДХТИ-3;
 4 – И-20А + ПМ ДХТИ-4; 5 – И-20А + ДФ-11; 6 – гліцерин

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кламанн Д. Смазки и родственные продукты. – М.: Химия, 1988. – 486 с.
2. А. с. № 1027187 СССР, МКИ⁴ С 10 С. Смазочная композиция / Г. Г. Чмиренко // Открытия. Изобретения. – 1983. – № 23. – С. 105.
3. Современные тенденции развития производства и потребления смазочных материалов за рубежом. – М.: ЦНИИТнефтехим., 1990. – 86 с.
4. Ранский А. П. Координационные соединения некоторых 3d-металлов с ароматическими и гетероциклическими тиоамидами. – Дис... д.х.н. специальность 02.00.01 – неорганическая химия, Днепропетровск, 2003. – 327 с.
5. Шпеньков Г. П. Физико-химия трения // Под ред. проф. Д. Н. Гаркунова. – Минск: БГУ, 1978. – 204 с.

6. А. с. № 1409643 СССР, МКИ⁴ С 10 М 141/08 // (С 10 М 141/08, 135:14, 129:72), С 10 N 10:02, 30:06. Смазочная композиция / Б. А. Бовыкин, А. П. Ранский, И. Г. Плошенко, А. А. Митрохин, А. Я. Штанько, С. П. Сухой, В. Д. Седлецкий. – № 4029319/31 – 04; заявл. 26.02.1986; опубл. 15.07.1988, Бюл. № 26.

7. А. с. № 1471550 СССР, МКИ⁴. С 10 М159/18 // (С 10 М 159/18, 129:34) С 10 N 30: 06 Смазочная композиция / И. Г. Плошенко, А. П. Ранский, Б. А. Бовыкин, А. А. Митрохин, О. В. Коваленко, В. И. Коляда. – № 4149298/31 – 04; заявл. 24.10.86.

8. А. с. № 1547299 А 1 СССР, МКИ⁵ С 10 М 135/20 // (С 10 М 135/ 0, 135:14, 129:72) С 10 N 30:06. Смазочная композиция / И. Г. Плошенко, Б. А. Бовыкин, А. П. Ранский, В. И. Коляда, А. А. Митрохин, В. И. Опаренко, О. В. Коваленко. – № 4465510/31 – 04; заявл. 26.07.1988.

9. А. с. № 1642752 А 1 СССР МКИ⁵ С 10 М 135/14 // (С 10 М 135/14, 129:72, 159:18) С 10 N 30:06. Смазочная композиция / И. Г. Плошенко, Б. А. Бовыкин, А. П. Ранский, А. А. Митрохин, В. И. Коляда, С. М. Волков, С. Ю. Заседателев, В. В. Харитонов, П. Н. Узункоян, Э. Б. Иванкина, Н. Г. Кожаев. – № 4719836/04; заявл. 11.07.1989.

УДК 631.543.83:378

Дензанов Г.А., Павлик Е.Н. (Украина, Винница)

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

Традиционные кислотные методы получения фосфорных удобрений затратны и экологически не отвечают современным требованиям. Показано, что используя углеродсодержащие материалы, органические отходы в сочетании с механической обработкой природных фосфатов достигаются существенные результаты в создании новых, экономически выгодных и экологически чистых технологий получения фосфорных удобрений.

Одним из основных элементов биосферы нашей планеты является фосфор, его многочисленные соединения. Основываясь на научных рекомендациях и многовековом опыте применение фосфорных удобрений позволило достигнуть высокие результаты в ускорении роста и развития растений, повышении урожая и качества сельскохозяйственной продукции. Существование биосферы Земли в таком виде, в котором сейчас она есть, без соединений фосфора было бы невозможно. Растения извлекают из почвы огромное количество фосфора в виде солей ортофосфорной кислоты, которые расходуются для построения белка. Фосфор – это основа биоразвития, необходимый элемент программного обеспечения жизни. Этим можно объяснить, что особенно много фосфора содержится в семенах растений, яйцеклетках, мозговой ткани. С растительной и животной пищей фосфор в виде органических соединений поступает в организм человека, где вовлекается в непрерывный обмен. Естественно, что, как и всякий, жизненно необходимый элемент, фосфор совершает в природе круговорот. Из почвы его берут растения, от растений этот элемент попадает в организмы человека и животных. В почву фосфор возвращается с экскрементами и при гниении трупов. Фосфобактерии переводят органический фосфор в неорганические соединения [1].

И все же в единицу времени из почвы выводится значительно больше фосфора, чем поступает в почву. Мировой урожай сейчас ежегодно уносит с полей больше 3 млн. т фосфора. Естественно, что для получения устойчивых урожаев этот фосфор должен быть возвращен в почву, и поэтому нет ничего удивительного в том, что мировая добыча фосфоритной руды сейчас составляет более 125 млн. тонн в год [2]. Академик Д.Н. Прянишников: «...Как бы правильно ни хранился и применялся навоз, он не может вернуть почве того, чего он сам не содержит, т.е. крупной доли фосфора, отчужденного из хозяйства в проданном зерне, костях животных, в молоке и пр.; таким образом, почва постепенно, но неуклонно теряет свой фосфор (или, по крайней мере, его усвояемую часть), и за известным пределом фосфор попадает в положение того "минимального фактора", которого наиболее недостает для получения хорошего урожая, как это совершенно правильно было подмечено еще Либихом». (Из статьи «О значении фосфатов для нашего земледелия и о расширении возможности непосредственного применения фосфоритов», 1924).

Внесение фосфорных удобрений значительно повышает урожай практически всех культур. Особое значение фосфорных удобрений объясняется тем, что фосфор и его соединения не только играют важную роль в жизни растений и животных, но и повышают эффективность действия калийных и азотных удобрений. Проявления недостаточности фосфора вытекают из его биологического значения для функций организма, которое трудно переоценить. Это нарушения обмена веществ, нарушения функций нервной системы, костно-мышечные патологии.

Валовое содержание фосфора в почве колеблется от 0,03 до 0,2%, что в пересчете на 1 га в пахотном слое составляет от 1 до 6 т. Но валовое его количество не может служить показателем обеспеченности