

ISSN 0235-182

ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ



«Лидер ТЭК'2007»

5
2008

УЧРЕДИТЕЛИ

Национальная академия наук Украины
Институт газа НАН Украины
Институт угольных энерготехнологий НАН Украины

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор – КАРП Игорь Николаевич
Ответственный секретарь – АГЕЕВА Валентина Константиновна

БОНДАРЕНКО Б.И.
(зам. главного редактора)
ДИКИЙ Н.А.
ЖОВТЯНСКИЙ В.А.
ЗАЖИГАЛОВ В.А.
ИЛЬЕНКО Б.К.
КОРЧЕВОЙ Ю.П.
ЛЮБЧИК Г.Н.

МАЙСТРЕНКО А.Ю.
ОРЛИК В.Н.
ПЯТНИЧКО А.И.
СИГАЛ И.Я.
СОРОКА Б.С.
ХВАСТУХИН Ю.И.
ЧЕТВЕРИКОВ В.В.
ШАПАРЬ А.Г.

Редактор – СВЕТНАЯ Е.Н.
Изготовление оригинал-макета, перевод аннотаций на английский язык – АГЕЕВ К.В.

Адрес редакции: Институт газа НАН Украины
ул. Дегтяревская, 39
03113 Киев
Тел./факс: 456 94 89
E-mail: eir@ukr.net, ecoig@ukr.net

Издание внесено в «Перечень научных специализированных изданий» ВАК Украины
Регистрационное свидетельство КВ №14083–3054Р
выдано 27.05.08 г. Министерством юстиции Украины

Мнение редакции не всегда совпадает с мнением авторов.
Ответственность за достоверность представленных результатов несут авторы статей,
за рекламную информацию отвечают рекламодатели.

Подписано в печать 10.10.08. Формат 84×108/16.
Бумага офс. № 1. Печ. офс. Усл. печ. л. 7,0.
Уч.-изд. л. 7,96. Тираж 500 экз.
ООО «Фирма «ЭССЭ»
Киев, пр-т Акад. Вернадского, 34/1

ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Научно-технический журнал

Основан в январе 1960 г. Выходит 6 раз в год

№ 5, 2008

Содержание

От главного редактора

- 4 К 90-летию Национальной академии наук Украины. Основные результаты научной деятельности Института газа НАН Украины

Топливо и энергетика

- 9 Силин В.Е., Рыжков А.Ф., Надир С.М.Ш. Низкотемпературное сжигание биомассы
16 Пухлий В.А., Миршниченко С.Т., Софийский И.Ю. Дальнее атомное теплоснабжения регионов Украины

Энергосберегающие технологии

- 22 Фялко Н.М., Шеренковский Ю.В., Степанова А.И., Голубинский П.К., Навродская Р.А., Новаковский М.А. Комплексный подход к оценке эффективности систем утилизации теплоты отходящих газов энергетических установок

Переработка сырья и ресурсосбережение

- 29 Антоненко Л.П., Куликовская М.В., Сироштан Н.К., Васильчук О.В. Низкотемпературная окислительная делигнификация пероксидом водорода. 2. Делигнификация древесины сосны
35 Кириченко В.В., Полумбрик О.М., Кириченко В.І. Технологічні основи переробки технічних олій на мастильно-холодильні засоби для обробки металів
44 Соловьев Г.И., Климаш А.А., Гончаров В.В. Каталитический нейтрализатор с металловолоконным катализатором для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания

Очистка и переработка отходов

- 50 Блайда И.А., Слюсаренко Л.И., Васильева Т.В., Васильева Н.Ю., Джамбек О.И., Джамбек А.А., Иванца В.А. Извлечение германия из промышленных отходов с применением гидрометаллургических и микробиологических методов
55 Пасичный В.В., Маслюк В.А., Зырин А.В., Корчемная В.С., Остапенко С.А. Исследование процесса термической переработки концентрированным лучистым нагревом продуктов бактериально-химического растворения металлолома

Охрана окружающей среды

- 59 Хохотва А.П., Мельникова Н.В. Очистка фенолсодержащих вод окислением на суспензии MnO_2
61 Бутенко А.Г., Силин А.В. Замкнутая система очистки газа с обогащающим элементом
65 Близнюк О.Н., Савенков А.С., Ратушная Л.Н. Эмиссия N_2O в атмосферу и уменьшение выбросов оксида азота (I) в азотнокислотных установках

Приборы и оборудование

- 69 Калашников О.В., Будняк С.В. Подсистема выбора кожухотрубчатых теплообменников для установок промышленной подготовки природного газа. 1. Теплопередача многокомпонентных одно- и двухфазных смесей
72 Курбатов Ю.Л., Сапронова Е.В., Сидоров А.С., Фалеева Е.А., Киселев А.С., Панин А.А., Берковский В.А., Баоенко Т.П. Построение зональной модели топливной камерной нагревательной печи с асимметричным факелом и переменной функцией выгорания топлива
76 Витенько Т.Н. Экстрагирование из капиллярно-пористых тел с использованием предварительной кавитационной обработки экстрагента

© Институт газа НАН Украины, 2008

Low-Temperature Oxidative Delignification by Hydrogen Peroxide. 2. Pine Wood Delignification

Antonenko L.P., Kulikovska M.V., Siroshstan N.K., Vasilchuk O.V.

National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev

Low-temperature oxidative delignification of pine wood by hydrogen peroxide solution with mixed catalytic agent Na_2WO_4 , Na_2MoO_4 and H_2SO_4 . The influence of pulping duty, pulping duration, hydrogen peroxide and with mixed catalytic agent total concentration in pulping solution on qualitative index of half finished product and waste leach is established. The influence of waste leach addition into raw solution on qualitative half finished product yield is investigated. The feasibility of fibrous half finished product manufacture by the method is exhibited. The method is perspective as alternative and ecologically clean technology for cellulose from pine wood manufacture.

Key words: oxidative delignification, pine wood, cellulose, catalytic agent, hydrogen peroxide, waste leach.

Received October 17, 2007

УДК 621.9.079:621.7.079(031)

Технологічні основи переробки технічних олій на мастильно-холодильні засоби для обробки металів

Кириченко В.В.¹, Полумбрик О.М.¹, Кириченко В.І.²

¹ *Національний університет харчових технологій, Київ*

² *Хмельницький національний університет*

Рассмотрены теоретические и прикладные аспекты переработки технических растительных масел в смазочно-охлаждающие средства (СМОСр) для процессов обработки металлов. Изложена сущность инновационного подхода к разработке методов и технологий получения качественных и экологически безопасных СМОСр в контексте предложенного проекта комплексной переработки растительных масел. Предложено такое системное построение проекта, когда первичные методы и процессы модификации масел обеспечивают промежуточными продуктами производство не только любых типов СМОСр, а и биотоплива и новых смазывающих композиций. Установлены закономерности влияния строения и свойств СМОСр на трибохимическую активность главных их компонентов, а также и на триботехнические показатели процессов обработки металлов в новых технологических средах.

Ключевые слова: растительные масла, смазывающе-охлаждающие средства, метаноллиз, глицеролиз, трибохимия, хемисорбция, граничная пленка.

Розглянуто теоретичні та прикладні аспекти переробки технічних олій в мастильно-холодильні засоби (МХЗ) для процесів обробки металів. Викладено сутність інноваційного підходу до розробки методів та технологій одержання якісних та екологічно безпечних МХЗ у контексті запропонованого проекту комплексної переробки олій. Запропоновано таку системну побудову проекту, коли первинні методи та процеси модифікації олій забезпечують проміжними продуктами виробництво не лише будь-яких типів МХЗ, а й біопалива та нових мастильних композицій. Встановлено закономірності впливу, будови та властивостей МХЗ на трибохімічну активність головних їх компонентів, а також й на триботехнічні показники процесів обробки металів у нових технологічних середовищах.

Ключові слова: олії, мастильно-холодильні засоби, метаноліз, гліколіз, трибохімія, хемісорбція, межова плівка.

Україна має потужний та практично необмежений потенціал виробництва таких технічних олій (ТО), як ріпакова (ріпол) та соєва генетично модифікована (соєол-гм), які характеризуються особливостями [1–5]: а) за своїми функціональними, зокрема, в'язкісно-температурними властивостями вони є найближчими до мастильних матеріалів, отже, можуть використовуватися як сировина для виробництва альтернативних, якісних проміжних та цільових матеріалів даної галузі; б) такі олії є поновлювальною, необмеженою за своїм ресурсом та екологічно безпечною сировиною для виробництва базових біоматеріалів, які є альтернативними все більш ресурсообмеженим, екологічно небезпечним та в цілому помірним за якістю базовим мінеральним матеріалам; в) з технологічної, техніко-економічної та екологічної точок зору ці олії доцільно структурно модифікувати з одержанням значно більш якісних та помірних за вартістю базових матеріалів із визначеними властивостями; г) саме різноманіття методів та способів модифікації цих олій дозволяє ре-

алізувати комплексну їх переробку, що дасть можливість одержувати широкий асортимент проміжних та цільових матеріалів різного призначення, крім того, на принципах безвідходності, постійного розширення асортименту та покращення якості продукції.

На сьогодні досить чітко окресленими є певні напрямки переробки ріполу та соєолу-гм у нові біосинтетичні матеріали паливно-мастильної (ПМ) галузі [1–3, 5–7], зокрема: а) біопалива декількох типів відповідно до призначень та сортів; б) біооливи, біооливи-присадки, а також поліфункціональні присадки для приготування мастильних композицій різних типів; в) мастильно-холодильні засоби (МХЗ) різних типів для обробки металів; г) технічні рідини, проміжні продукти для ПМ та інших галузей.

Добре дослідженим та впровадженим у виробництво є лише процес алкохолізу ріполу чи соєолу-гм метанолом (метаноліз), рідше етанолом (етаноліз) з метою виробництва біопалива, зокрема, дизельного [1, 2, 8]. Техніко-економічний аналіз даної проблеми свідчить, що

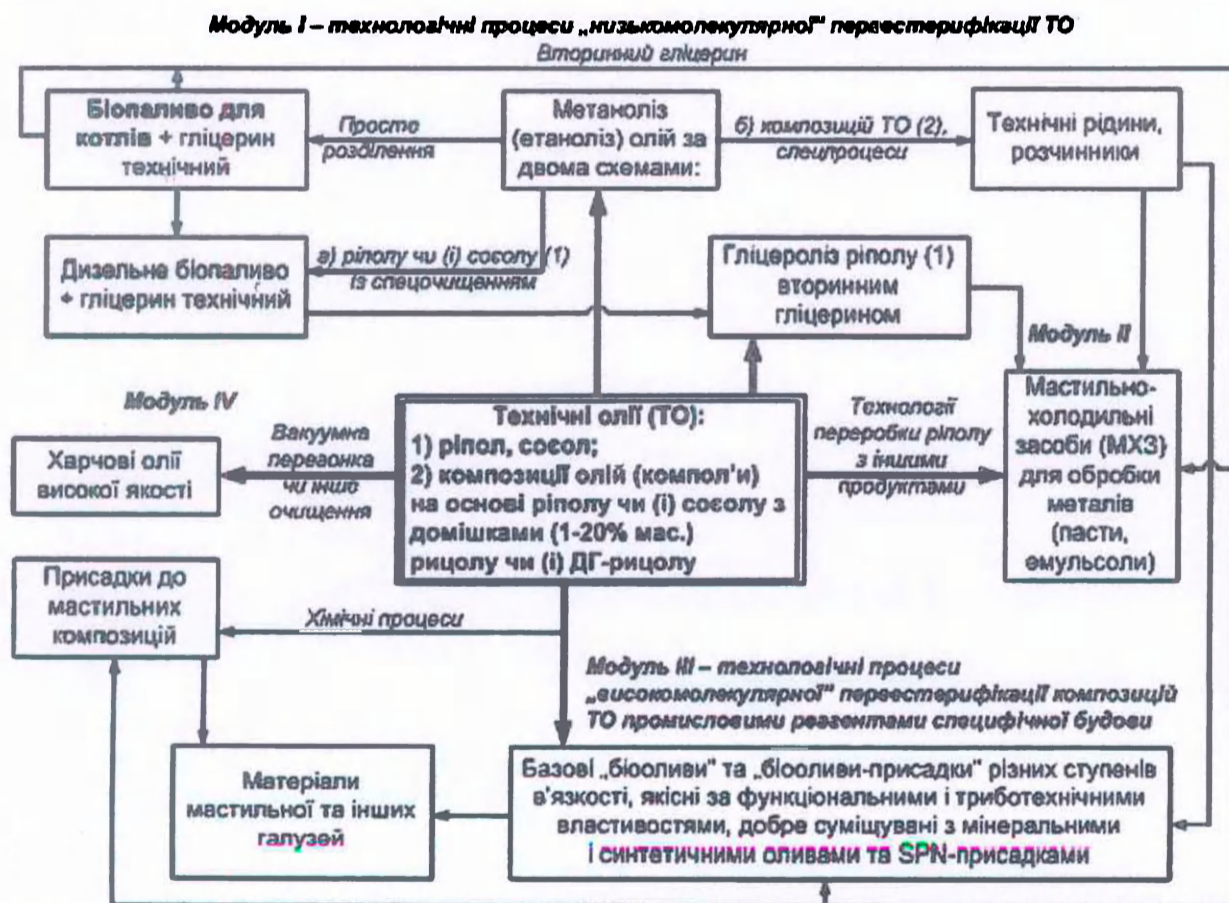


Рис.1. Структурно-системна модель проекту комплексної переробки технічних олій: ріпакової – ріполу, соєвої генетично модифікованої – соєолу-гм, ріщинової (касторової) – рицолу, дегідратованого (ДГ-) рицолу в паливно-мастильні біоматеріали.

де U-, S- — вуглеводневі фрагменти відповідних ацильних залишків гліцеридів олій: U- — ненасичених, типів $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\dots$ (відповідає олеїновій кислоті, 55–60 % у складі ріполу та 30–32 % у складі соєолу) та $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_2-(\text{CH}_2)_7-\dots$ (відповідає лінолевій кислоті, 55–57 % у складі соєолу);

б) гліцеролізу олій вторинним гліцерином [5, 6, 11, 12] як на джерелі підвищення поверхневої активності олій шляхом їх перетворення з триацилгліцеридів у суміш моно- та діацилгліцеридів із надлишковим гліцерином та певною часткою вищих жирних кислот (ВЖК), здебільшого ненасичених [U-C(O)-OH], що можна представити схемою на рис.2.

Модуль II призначений для переробки ріполу в МХЗ для обробки металів, причому за інноваційним підходом. Спочатку одержують проміжну пластичну пасту, яку потім модифікують у базову пасту, далі її переробляють у відповідні МХЗ трьох типів: пластичні мастила та пасти, водні емульсоли, оливні емульсії. Сириною для цього виробничого модуля є проміжні продукти, які отримують на етапі первинних процесів, зокрема метанолізу — мерол та суміш мерол-ріпол, гліцеролізу — гліцерол.

Технологічні процеси модуля II: а) сульфидування меролу та сумішей на його основі, наприклад, мерол-ріпол, мерол-гліцерол у співвідношеннях від 1 : 0,25 до 1 : 1 з одержанням таких важливих компонентів для розробки МХЗ, як сульфідвмісні оливи — присадки типів мерсол-nS, мерсол-ріпсол-nS та мерсол-гліцерсол-nS тощо; б) лужний гідроліз (омилення) спеціальних олійно-оливних сумішей, які одержують, наприклад, із ріполу, мерсол-ріпсолу-nS, мерсолу-nS, мінеральних олів типу індустріальних I-12A, I-20A або регенованих, помірної в'язкості; в) приготування проміжної пасти для виробництва МХЗ різних типів та призначень (рис.3). Важливою особливістю процесів первинної переробки ріполу та загалом технічних олій є те, що проміжні продукти метанолізу, гліцеролізу та сульфидування забезпечують функціонування технологічних операцій також модуля III — виробництво нових базових біосинтетичних олів, біоолив-присадок тощо (див. рис.1) [6, 9, 12, 13].

Гліцеролізовані олії, зокрема від ріполу — гліцерол, від соєолу — гліцесол, від ріп-соєолу — гліцерисол, є проміжними компонентами, призначеними для підвищення трибохімічної активності МХЗ для обробки металів та біосинтетичних олів на контактуючих поверхнях процесів обробки металів та вузлів тертя. У першу чергу йдеться про посилення емульгуючої, диспергуючої та пластифікуючої функції нових МХЗ та біоолів [6, 9–11]. Метиліові естери ВЖК (здебільшого ненасичених), похідних від відповідних олій: від ріполу — мерол, від соєолу — мессол, від ріп-соєолу — мерісол, рекомендують використовувати за певними апробованими напрямками [3, 5, 8, 10]: а) як низьков'язкісні технічні рідини — компоненти виробництва мастильних композицій, у тому числі МХЗ для обробки металів, з доведенням їх в'язкісно-температурних характеристик до необхідних параметрів; б) як проміжні продукти для подальшого сульфидування, у тому числі як розчинники ріполу чи (і) соєолу перед їх сульфидуванням з метою регулювання в'язкості одержуваних при цьому біоолив-присадок, залежно від вмісту зв'язаного в їх молекулах сульфуру (такі біооливи-присадки використовують також у виробництві нових МХЗ); в) як біопаливо різних сортів та призначень [3, 4, 6, 8, 9].

Сульфідвмісні біооливи-присадки, зокрема протизадирні, одержують сульфидуванням проміжних продуктів переробки в основному ріполу (мерол), гліцеролу та різних їх композицій, наприклад, меролу та гліцеролу, меролу та ріполу, гліцеролу та ріполу у співвідношеннях, як правило, 1 : 1. Залежно від вмісту в даних оливах-присадках (мерсол-nS, гліцерсол-nS, мерсол-ріпсол-nS тощо) сульфуру (n, % (мас.)) досягаються дві визначальні їх функції: а) можливість коригувати в'язкісно-температурні залежності мастильних композицій на основі нових біоолів та традиційних мінеральних олів; б) виконувати роль одночасно дисперсійного середовища, яке добре суміщується із мінеральними оливами, та біоолив-присадок, протизадирних у випадку S-вмісних сполук (-S-, -S-S- тощо), а також протизношувальних у випадку мінімального вмісту відповідних сполук фосфору (наприклад, ДФ-11, «Акоркс» тощо) [3, 4, 6, 9, 10].

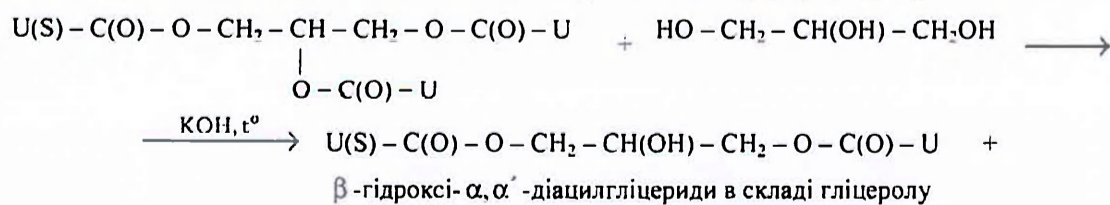


Рис.2.

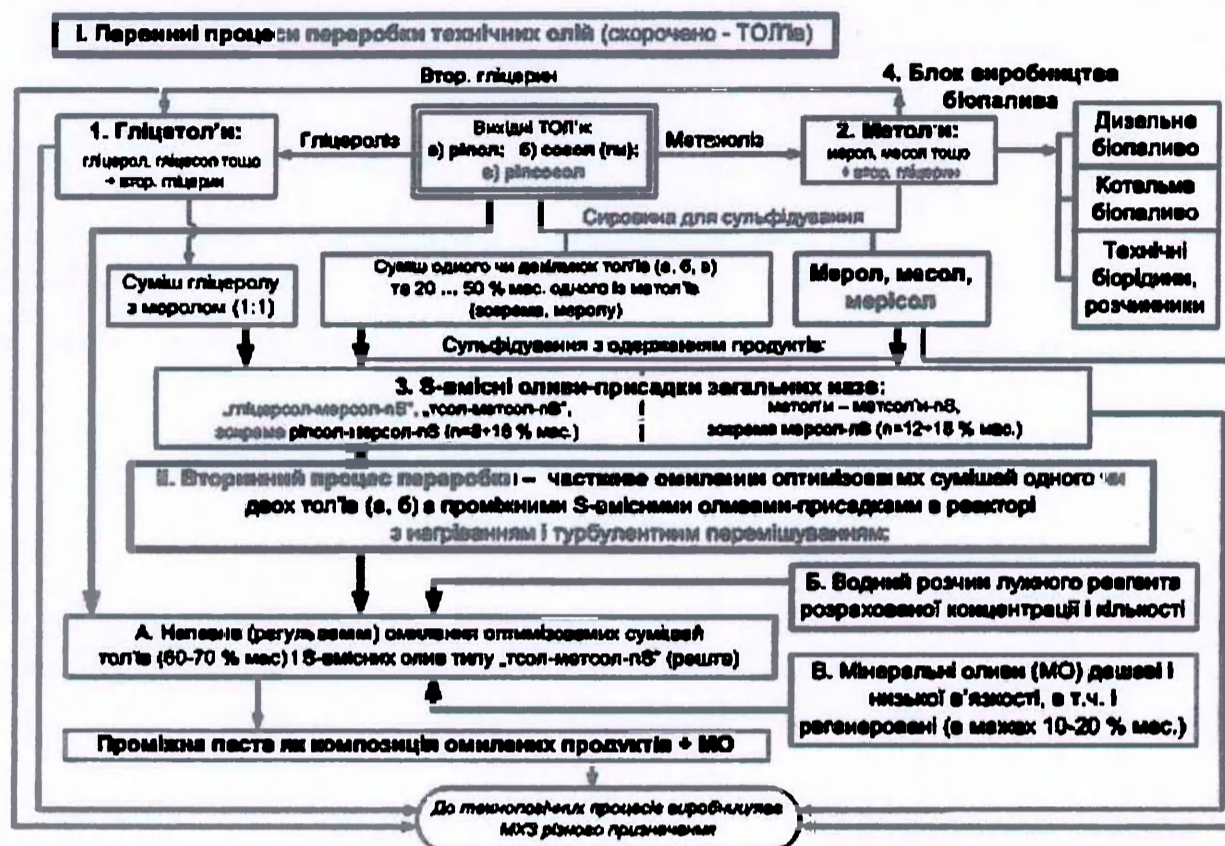


Рис.3. Структурно-логічна схема процесів первинної переробки технічних олій та їх суміші (1 : 1) - ріп-соєолу; основні процеси: метанолиз (етанолиз), гліцероліз та сульфидування.

Технологічна схема виробництва нових МХЗ спирається на алгоритмічну послідовність низки вищезгаданих типових процесів із одержанням практично всього асортименту необхідних для виробництва проміжних продуктів, які далі використовують на стадії одержання компаундуванням проміжної пасту з гліцеролом та з функціональними домішками та присадками. На цій стадії одержують базову для всієї галузі МХЗ біопасту, яку зручно транспортувати та переробляти за простою технологією на необхідний тип МХЗ.

За складом та властивостями нова базова біопаста є багатокомпонентним та багатофункціональним продуктом, який містить: а) натрієві мила ВЖК (у тому числі сульфідвмісних) - загущувачі, іоногенні ПАР, антифрикційні компоненти; б) моно- та діацилгліцериди ВЖК - біооливні компоненти високої трибоактивності, антифрикційні компоненти, емульгатори, прискорювачі теплообміну; в) мінеральні олії як дисперсійна та антифрикційна фаза.

На основі базової біопасту та відповідного дисперсійного середовища за досить простою технологією готують ріднинні МХЗ за умови

нагрівання до 30-40 °С та інтенсивного перемішування протягом 15-30 хв. При цьому отримують: а) приблизно 30 %-й (мас.) водній емульсол, виходячи з пасту та води, твердістю 3,5-4,0 мекв л, рН 7, з якого далі готують робочі емульсії розбавленням емульсолу водою в межах від 1 : 5 до 1 : 8 залежно від теплонапруженості процесів обробки; б) приблизно 50 %-у (мас.) олівну емульсію-концентрат, виходячи з пасту та мінеральних олів типу I-8A, I-12A чи (та) аналогічних регенованих олів, з якої готують робочі емульсії розбавленням концентрату мінеральними оліями в межах від 1 : 3 до 1 : 5, залежно від теплонапруженості процесів.

Нові товарні мастильно-холодильні засоби на основі ріполу (пластинні мастила та пасту, водні емульсоли та олівні емульсії) відповідно до своєї структури, властивостей та призначень введені до сучасної класифікації МХЗ за двома прийнятими в даній галузі системами, а саме: за стандартом ISO 6743. 7-92; за пропозицією НВО «Масма», які в цілому узгоджуються між собою (таблиця).

Змашувальні властивості МХЗ обумовлюються комплексним впливом основних факто-

Класифікація нових МХЗ за двома прийнятими в даній галузі системами

Категорія продуктів та їх назви	ISO 6743/7-92 клас L, група M	За пропозицією НВО «МАСМА»	
		за фізико-хімічною природою та наявністю присадок	за ступенем легування присадками та за їх типами
1. Пластичні мастила і пасти, які змішуються з водою: в т.ч. на основі комплексної переробки ріполу («Ол-...»)	MAI	—	—
2. Оливні МХЗ			
2.1. Із антикорозійними властивостями в т.ч. на основі ріполу («Ол-...»)	MHA	M1.0; M2.0; M3.0*	—
2.2. Типу МНА з антифрикційними властивостями в т.ч. на основі ріполу («Ол-...»)	MNA	Ол-МНА-М1.0; M2.0	—
2.3. Типу МНА із протизадирними властивостями (хімічно активні елементи S, P) в т.ч. на основі ріполу («Ол-...»)	MNB	M1.П1а; M2.П1а тощо	M1.П1а, M2.П1а тощо
	MNB	Ол-МNB-М1.П1а тощо	Ол-МNB-М1.П1а тощо
	MND	M1.П6вг, M2.П6вг тощо	M1.П16вг, M2.П16вг, M1.П26вг; M2.П26вг тощо
	Ол-MND	Ол-MND-М1.П6вг (M2.П6вг) тощо	Ол-MND-М1.П16вг (M2.П26вг) тощо
3. Водозмішувані МХЗ:			
3.1. Концентрат із антикорозійними властивостями, який утворює з водою «молочні» емульсії в т.ч. на основі ріполу («Ол-...»)	MAA	E1.0	E1.0
	Ол-MAA	Ол-MAA-E1.0	Ол-MAA-E1.0
3.2. Концентрат типу МАА із антифрикційними властивостями в т.ч. на основі ріполу («Ол-...»)	MAV	E1.Па	E1.П1а; E1.П2а тощо
	Ол-MAV	Ол-MAV-E1.Па (E2.Па) тощо	Ол-MAV-E1.Па (E1.П2а; E2.П1а) тощо
3.3. Концентрат МАА для роботи у важких умовах обробки в т.ч. на основі ріполу («Ол-...»)	MAC	E1.П6вг	—
	Ол-MAC	Ол-MAC-E1.П6вг	Ол-MAC-E1.П16вг (E1.П26вг, E2.П16вг) тощо

Примітка. Групи в'язкості за стандартом ISO 3448: M1 – 2, 3, 5, 7, 10; M2 – 15, 22; M3 – 32, 46, 68, 100. *Містять інгібітори корозії.

рів: а) зменшенням за рахунок адсорбції та хемісорбції активних їх компонентів реакційної здатності утворюваних у процесах обробки металів їх ювенільних поверхонь; б) зниженням кількості та міцності адгезійних зв'язків між контактуючими поверхнями тертя; в) утворенням межової плівки, що захищає метали (зокрема заготовки та інструменту) від фізико-хімічної та механічної деструкції; г) зменшення площі (довжини) контакту стружки з передньою поверхнею інструмента. Енергетика хемісорбції молекул МХЗ на активованих ювенільних поверхнях металів, яка змінює інтенсивність процесів адгезії та когезії, значною мірою визначається енергетичною здатністю утворювати неперервні шари адсорбованих поверхнево-активних речовин (ПАР) у формі так званих межових плівок [13–17].

Суттєвий вплив на кількість та міцність адгезійних зв'язків межових плівок чинять такі характеристики молекул ПАР, як їх діелектрична проникність (ϵ) та дипольний момент (μ) молекули. Нові водозмішувані МХЗ типу «Ол-МАА (MAV, MAC)» (див. таблицю) характеризуються досить високими значеннями ϵ та μ (наприклад, для води $\epsilon = 81$, $\mu = 1,3 \cdot 10^{-31}$ Кл·м), оскільки вони містять мила ВЖК як іонногенні ПАР. Відомо [4, 16, 17], що зро-

стання значень ϵ та μ молекул ПАР призводить до зменшення роботи виходу електрона, а отже до зростання пластичності металу. Емісія електронів з ювенільної поверхні породжує подвійний електричний шар на ній, з яким взаємодіють полярні молекули МХЗ, змінюючи структуру поверхневого шару з утворенням квазітвердих межових плівок, які зменшують ефективність адгезійно-дифузійних процесів на поверхні металів.

Однією з найбільш інформативних енергетичних характеристик тертя в перебігу процесів обробки металів є енергія активації (E_a) процесу руйнування межової змащувальної плівки, яка визначає здатність середовища МХЗ утворювати міцні межові плівки, що перешкоджають адгезивному металічному контакту [14, 16]. Чим меншим є значення E_a за однакових інших функціональних властивостей МХЗ, тим вищою є здатність змащувальних матеріалів утворювати міцні межові плівки. Значення E_a розраховують за результатами випробувань МХЗ при різних режимах або на різних машинах тертя [13, 14, 16]:

$$E_a = \frac{T_{кр} T_{кр}'}{T_{кр} - T_{кр}'} \left(\ln \frac{v_1^m H_1'}{P_1} - \ln \frac{v_2^m H_2''}{P_2} \right), \quad (3)$$

де $T_{кр}$ – критична температура, за якої відбувається руйнування межового змащуючого шару; v – швидкість відносного переміщення контактуючих деталей; H – твердість поверхні за робочої температури; p – номінальний тиск в зоні контакту; m – стала, що характеризує контактне спрężення; найчастіше приймають рівною 0,5.

Випробування МХЗ проводили на чотирьохшаровій машині тертя (ЧМТ) за вимогами ГОСТ 9490-75* та ГОСТ 23.221-84 (у даному випадку машина працювала в режимі повільного обертання шпінделя). Тиск на поверхні контакту кульок розраховували як $p = 0,52 (p_0 \cdot d^2)$, де d – діаметр плями зношування кульок на ЧМТ; визначається за умови навантаження, яке передуює навантаженню зварювання $P_{зв}$ [14–16]. Порівняльні випробування найважливіших відомих водних емульсій (зокрема 5 %-х емульсії Укрінол-1М, НГЛ-205 та Аквол-10М [14, 17]) та нової 5 %-ї емульсії «Ол-МАС-Е1.П» (див. таблицю) показали, що для них передбачувана енергія активації знаходиться в межах 16–21 кДж/моль. Межові плівки, які утворюються на поверхні оброблюваних металів знижують не лише адгезійні, але й дифузійні процеси зношування інструменту, які значною мірою визначаються значеннями двох критичних температур: а) за першої ($T_{кр}$) має місце дезорієнтація та десорбція молекул межового мащення; б) за другої ($T_{хм}$) – руйнування хімічно модифікованих шарів та, як наслідок, інтенсивне схвачування, зношування та руйнування поверхонь контакту. Максимальна (критична) температура $T_{кр}$, за якої зберігається функціональна працездатність кожного конкретного типу МХЗ, залежить від його складу та, наприклад, для нової пасти «Ол-МАІ-Па; Пбвг» досягає значень від 140 до 150 °С. Важливо враховувати, що досягнення температури в зоні різання вище критичної викликає десорбцію молекул МХЗ, порушення їх орієнтації та, як наслідок, схвачування контактуючих поверхонь.

Ще одним важливим фактором, який, як показала виробнича практика, суттєво впливає на ефективність процесів обробки металів у середовищі конкретного типу МХЗ, є вміст у даному середовищі кисню, який за походженням можна умовно поділити на дві категорії: кисень повітря, яким насичене певною мірою технологічне середовище та який обумовлює ефективність утворення на ювенільній поверхні металу оксид-гідроксидних плівок, та кисень як складова частина певних функціональних груп молекул МХЗ, зокрема естерних (–С(О)–О–), етерних (–О–) та гідроксильних (–ОН). Доведено [14, 16], що для утворення поверхневих плівок важлива наявність кисню, а пониження його вмісту інтенсифікує процеси захоплення поверхонь, утворення налипів та на-

ростів. Зростання вмісту зв'язаного в структурі молекул МХЗ кисню поряд із насиченням середовища МХЗ киснем підвищує стійкість інструменту при різанні сталей приблизно від 2 до 4 разів за умови одночасного накопичення кисню в поверхневій плівці, що свідчить про інтенсивність окисних процесів у перебігу різання [14, 16]. Отже, наявність між контактуючими поверхнями оксидно-оливних межових плівок сприяє зменшенню сил тертя та адгезійної складової між інструментом та заготовкою. Саме тому важливим є питання контролю складу та структури межових плівок на оброблюваних металічних поверхнях. Елементний аналіз поверхонь тертя кульок із сталі ШХ15 ($d = 12,7$ мм) після випробувань на машинах тертя ЧМТ-1 та КТ-2 в середовищі нових олив та МХЗ проводили за допомогою растрового Оже-спектрофотометра РНТ-660 фірми Physical Electronics.

Різання металу за умови домінуючої між поверхнями адгезійної складової контакту супроводжується дифузійною вуглецю з поверхневих шарів інструменту, прилеглих до робочих поверхонь, у заготовку та стружку [14, 16]. Цей процес призводить до зниження вмісту цементиту на робочій поверхні інструменту та, як наслідок, до зниження його міцності. Саме зменшення вмісту карбідів металів у поверхневому шарі ріжучого краю інструменту підтверджується аналізом Оже-спектрів сталевих зразків, оброблених різанням. Оскільки інтенсивність піку в Оже-спектрі пропорційна поверхневій концентрації елемента, який відповідає даному піку, для констатації характеру розподілу елементів за глибиною поверхневого

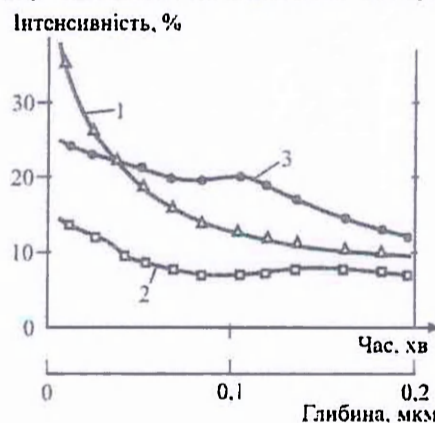


Рис.4. Залежність інтенсивності піку карбону (273 еВ) від тривалості аргонного травлення в Оже-спектрах ріжучого краю свердла (2,5 мм від осі) після однохвилинного свердлення в таких середовищах: 1 – повітряному; 2 – дистильованій воді; 3 – у новій водній емульсії на основі ріполу «Ол-МАС-Е1.П» (див. таблицю) за таких умов: частота обертання свердла 280 хв⁻¹; подавання 0,067 мм об.; заготовка із сталі 40Х, свердло діаметром 6 мм із сталі Р6М5К5.

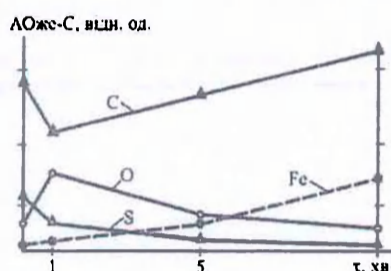


Рис.5. Залежність амплітуди Оже-сигнала (АОже-С) від часу розплення τ металу з його поверхні, обробленої шліфуванням в середовищі нової емульсії «Ол-МАС-Е1.П16вг» (таблиця); умови шліфування на станку ЗГ71М абразивним кругом 25А25НСМ26К5: зразки із сталі ШХ15 розміром $5 \times 5 \times 5$ мм, швидкість круга 35 м/с , вертикальне подавання $0,01 \text{ мм}$ дв. хід; швидкість позовдільного переміщення 10 м/хв .

шару використовували методику аргонного травлення (опромінення поверхні іонами Ar^+ з енергією порядку декількох кеВ), в перебігу якого з поверхні досліджуваного зразка видалялися шари, товщина яких пропорційна тривалості травлення. Результати вимірювання інтенсивності піку карбону представлені на рис.4, який показує, що в процесі різання концентрація карбону в шарах, розміщених на глибині до $0,1 \text{ мкм}$, падає в $1,3\text{--}3,0$ рази, що свідчить про одночасне зниження вмісту цементиту та карбідів легуючих домішок (W, Cr, Mo тощо) та змішаних карбідів.

Зрозуміло, що таке різке падіння вмісту карбідів металів в інструментальній сталі негативно впливає на міцність та протизношувальну її характеристику. Показано (рис.4, крива 3), що використання за тих самих умов обробки (рис.4, криві 1, 2) нової емульсії «Ол-МАС-Е1.Па» на основі ріполу суттєво гальмує процес дифузійного перенесення карбону з поверхневого шару переднього краю різця. Характер кривої 3 свідчить, що концентрація карбону не лише не знизилась, а й дещо зросла порівняно з вихідною майже вдвічі на глибині до $0,1 \text{ мкм}$. Таке гальмування дифузії карбону слід розглядати як результат складного ланцюга піролітичних перетворень активних компонентів нової емульсії, коли на межі ділянки пластичного контакту безперервно утворюється вуглець в активній формі, який, дифундуючи в поверхневі шари краю різця чи свердла, не лише попереджає дифузійне зношування, а й сприяє зміцненню ріжучого краю внаслідок зростання в ньому вмісту карбідів феруму та інших металів.

Нову 5 %-у водну емульсію «Ол-МАС-Е1.П16вг» з певним вмістом сульфідної присадки випробували також у процесі шліфування зразків із сталі ШХ15 в цьому середовищі та контролювали вміст активних елементів (C, O, S, Fe) у поверхневому шарі металу методом Оже-спектроскопії (рис.5). Вміст елементів у

поверхневому шарі змінювався за такою послідовністю: в найбільшій мірі карбон, потім кисень та сульфур, а в найменшій мірі ферум. Причому вміст елементів C, O та S в цьому шарі зменшується впродовж 10 хв травлення поверхні в декілька разів, а вміст Fe різко зростає у часі. Таким чином, на глибині декількох атомних шарів хімічний склад оброблених зразків металу різко відрізнявся від складу поверхні та основного матеріалу. Накопичення кисню в поверхневому шарі оброблюваного металу свідчить про інтенсивні окисні процеси, які ведуть до утворення пластичних оксид-гідроксидних плівок, а отже й до зменшення сил тертя та адгезії між інструментом та заготовкою [13, 14, 16].

Висновки

Розроблено методи та технології переробки технічних олій у нові мастильно-холодильні засоби для обробки металів, які спираються на два типи взаємозв'язаних процесів: первинної переробки олій в проміжні продукти та біопалива; процеси власне виробництва самих МХЗ (див. рис.1, модулі I, II). Доведені переваги інноваційних підходів до технологій виробництва МХЗ: забезпеченість їх практично повним асортиментом необхідних компонентів, одержуваних на основі ріполу; досягнення високої активності нових МХЗ у процесах обробки металів за рахунок введення до їх складу полярних за властивостями проміжних продуктів та протизношувальних присадок, наприклад, гліцеролу, вторинного гліцерину, мерсолу-nS, гліцеролу-nS або їх сумішей; виробництво одного базового продукту — біопасті, зручної для приготування безпосередньо у споживачів всіх типів МХЗ. Встановлені закономірності впливу будови та властивостей нових МХЗ на функціональні їх характеристики та експлуатаційні показники в процесах обробки металів.

Список літератури

1. Главаті Л.О. Мастила на основі рослинних олій (Огляд) // Екотехнології та ресурсосбереження. — 1999. — № 4. — С. 15–21.
2. Поп Г.С. Мастильні матеріали із рослинних олій // Хім. пром-сть України. — 2006. — № 5. — С. 22–29.
3. Кириченко Л.М. Нова технологія та екологічні аспекти одержання мастильних матеріалів комбінуванням продуктів метанолізу та сульфидування рослинних олій // Вопр. хімії та хім. технології. — 2003. — № 6. — С. 163–169.
4. Кириченко Л.М., Сіренко Г.О., Кириченко В.І. та ін. Хіміко-технологічні аспекти переробки ріпако-

- вої олії в базові матеріали паливно-мастильної галузі // Там же. — 2004. — № 2. — С. 171–178.
5. Кириченко В.В., Полумбрик О.М., Кириченко В.І. Комплексна переробка технічних олій в базові матеріали мастильної галузі // Матеріали ІХ Міжнар. наук.-техн. конф. «Мастильні матеріали». — Львів : НУ «Львів. політехніка», 2006. — С. 142–146.
 6. Пат. 65014 Укр., МПК⁸ С 10 М 115/00, С 10 М 101/04, С 10 М 129/08, С 10 М 137/00. Мастильна композиція «Глірапсол-пS-МАРН» / В.І.Кириченко, Л.М.Кириченко, В.П.Свідерський. — Опубл. 15.09.06, Бюл. № 9.
 7. Дмитриева Т.В., Сироватка Л.А., Бортницкий В.И. Композиции на основе рапсового масла и функциональных добавок // Трение и износ. — 2001. — Т. 22, № 6. — С. 693–698.
 8. Кириченко Л.М., Кириченко В.І., Свідерський В.П. Нові мастильно-охолоджуючі засоби для механічної обробки металів : Проблеми одержання і застосування // Вісн. технол. ун-ту Поділля. — Хмельницький, 2001. — № 3, ч. 1. — С. 95–99.
 9. Пат. 59420 Укр., МПК⁷ С 10 М 1/28, С 10 М 1/18, С 10 М 169/04. Мастильна композиція / В.І.Кириченко, Л.М.Кириченко, В.П.Свідерський та ін. — Опубл. 15.09.03, Бюл. № 9.
 10. Пат. 71073 Укр., МПК⁷ С 10 М 129/56, С 10 М 133/08, С 10 М 135/00. Пластична паста подвійного призначення для процесів механічної обробки металів / В.І.Кириченко, Л.М.Кириченко, В.П.Свідерський. — Опубл. 15.11.04, Бюл. № 11.
 11. Кириченко В.І., Кириченко Л.М. Гліцероліз рослинних олій як метод одержання нових мастильних матеріалів // Матеріали І Міжнар. наук.-техн. конф. «Проблеми хімотології». — Київ : НАУ, 2006. — С. 265–267.
 12. Пат. 65753 Укр., МПК⁷ С 10 М 177/00, 111/06, С 07 С 67/00, 319/24. Спосіб одержання базової оливи для мастильних композицій / В.І.Кириченко, Л.М.Кириченко, В.П.Свідерський. — Опубл. 15.18.05, Бюл. № 8.
 13. Кириченко В.В., Полумбрик О.М., Кириченко В.І. Триботехнічні аспекти використання технічних рослинних олій в галузі мастильних матеріалів // Вопр. химии и хим. технологии. — 2006. — № 5. — С. 194–200.
 14. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием : Справ. / Под общ. ред. С.Г.Энтелеса, Э.Н.Берлинера. — М. : Машиностроение, 1995. — 496 с.
 15. Кириченко В.І. Дослідження триботехнічної ефективності нових мастильних композицій на основі модифікованої ріпакової олії в контексті протизнощувально-протизадирних їх властивостей / В.І.Кириченко, Л.М.Кириченко, В.П.Свідерський та ін. // Зб. наук. пр. IV Міжнар. симпозиуму «Трибофатика — ISTF — 2002». — Тернопіль : Вид-во ТДТУ, 2002. — Т. 2. — С. 105–110.
 16. Заславский Ю.С. Трибология смазочных материалов. — М. : Химия, 1991. — 240 с.
 17. Топлива, смазочные материалы, технологические жидкости. Ассортимент и применение : Справ. изд. / Под ред. В.М.Школьников. — М. : Химия, 1989. — 432 с.

Надійшла до редакції 18.06.08

Technological Basis of Technical Oils into Lubricating and Refrigerating Agents for Metals Treatment Processing

Kirichenko V.V.¹, Polumbric O.M.¹, Kirichenko V.E.²

¹ National University of Food Technologies, Kiev

² Khmelnytskyi National University

Theoretical and applied aspects of technical vegetable oils processing into lubricating and refrigerating agents are considered. The essence of innovative approach to development of methods and technologies of qualitative and ecologically safe lubricating and refrigerating agents production for vegetable oils complex processing is described. The project of vegetable oils complex processing development system is proposed. The primary methods and processes of oils modification provide for any types of lubricating and refrigerating agents, bio-fuel and new lubrication compositions manufacture by intermediate products. The regularities of lubricating and refrigerating agents structure and characteristics influence on the main components tribochemical activity and metals treatment in new technological mediums characteristics are determined.

Key words: vegetable oils, lubricating and refrigerating agents, methanolysis, glycolysis, chemisorption, tribochemistry, boundary film.

Received June 18, 2008