

УДК 621.892.094:621.892.099.6

Бондаренко К.В.**Бойченко С.В.***(Національний авіаційний університет)***Кириченко В.І.***(Хмельницький національний університет)*

БІОСИНТЕТИЧНІ МАТЕРІАЛИ ІЗ ТЕХНІЧНИХ ОЛІЙ В КОНТЕКСТІ ЕКОБЕЗПЕЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ОДЕРЖАННЯ І ВИКОРИСТАННЯ

Розглядаються концептуальні підходи до вирішення проблеми переробки технічних олій (ТО) в проміжні і цільові біосинтетичні продукти і матеріали із визначеними властивостями для різних галузей і зокрема для галузі мастильних матеріалів. Викладені техніко-економічні, матеріалознавчі, трибохімічні та хімотологічні аспекти проблеми. Запропоновані моделі найбільш доцільних напрямків, методів і технологій переробки ТО і зокрема ріпакової та соєвої олій, а також їх композицій з рициновою олією в базові біоматеріали, що характеризуються комплексністю, модульною взаємозв'язаністю, варіативністю асортименту продуктів, безвідходністю тощо. Показана можливість одержання якісних мастильних композицій. Розроблений механізм трибохімічної взаємодії нових біоолив із поверхнями вузлів тертя та її вплив на природу змащувальних плівок. Аналізуються в'якісно-температурні залежності олій і одержаних з них олив. Практичне значення роботи підтверджене результатами триботехнічних випробувань та спектроскопічним дослідженням нових матеріалів.

Рассматриваются концептуальные подходы к решению проблемы переработки технических растительных масел (ТРМ) в промежуточные и целевые биосинтетические продукты и материалы с обусловленными свойствами для разных отраслей экономики и в частности отрасли смазывающих материалов. Изложены технико-экономические, материаловедческие, триботехнические и другие аспекты проблемы. Предложены модели наиболее целесообразных направлений, методов и технологий переработки ТРМ и в частности рапсового и соевого масел, а равно и их композиций с рициновым маслом в базовые биоматериалы, которые характеризуются комплексностью, модульной взаимосвязанностью, вариативностью ассортимента продукции, безотходностью и т.д. Показана возможность получения качественных смазывающих композиций. Разработан механизм трибохимического взаимодействия новых биомасел с поверхностями узлов трения, а также его влияния на природу смазывающих пленок. Анализируются вязкостно-температурные зависимости как ТРМ, так и смазывающих масел. Практическое значение работы подтверждено результатами триботехнических испытаний и спектроскопического исследования новых материалов.

Вступ

Матеріалознавство багатьох галузей хіміко-технологічного і нафтохімічного комплексу економіки і, в першу чергу, галузей паливно-мастильних і полімерних матеріалів, органічного синтезу, товарів побутової і фармацевтичної хімії та інших галузей залишається досить консервативним з точки зору техніко-економічних вимог вже на протязі багатьох років. Кількісний і, особливо, якісний розвиток базових матеріалів цих галузей ускладнюється назрілими проблемами сировинної їхньої бази, зокрема вичерпністю мінеральних ресурсів, скороченим асортиментом та погіршенням якості тощо, а також екологічної безпеки на рівнях як добування і підготовки сировини, так і її переробки в продукти і матеріали, використання у виробничих процесах і технологіях.

Отже, актуальним є вирішення назрілих і нагальних проблем сучасного науково-технічного і економічного розвитку матеріально-технологічної культури суспільства, яку слід розглядати в контексті ресурсо- і енергозберігаючих технологій і матеріалознавства та екологічної безпеки людини і довкілля. Одним із перспективних напрямків вирішення всього цього комплексу проблем є виробництво і переробка такої поновлювальної і екологічно більш безпечної сировини як технічні олії, ресурсний потенціал яких є досить потужним.

Технічні олії (ТО), а саме: ріпол (ріпакова), соєол-гм (соєва генетично модифікована) та рицол (рицинова), як такі, що за своїми функціональними властивостями найбільш схожі до

мінеральних і синтетичних олив галузі ММ, можуть слугувати основою для вирішення провідних проблем розвитку матеріалів галузі відповідно до всезростаючих сучасних вимог.

Традиційне і також досить консервативне матеріалознавство галузі мастильних матеріалів (ММ) взагалі і особливо на рівні базових олив, якщо і розвивалось, то досить повільно і, як правило, за рахунок розробки нових присадок до базових мінеральних олив та підбирання так званих «пакетів» присадок до мастильних композицій різного призначення на основі цих досить інертних і екологічно небезпечних олив. Серед всього асортименту базових олив переважають мінеральні оливи як найбільш доступні і дешеві, частіше це оливи парафінового походження і помірної якості, значно ж рідше – більш якісні і дешеві – нафтенові. Але з точки зору триботехнічних вимог до таких базових матеріалів сучасний стан наявного в галузі асортименту олив і присадок неможливо визнати задовільним з огляду на низку причин. З одного боку, постійно скорочується непоновлювана і екологічно небездоганна сировинна база високоякісних нафт для виробництва якісних мінеральних олив, а з іншого – всі вони характеризуються суттєвим недоліком – є досить інертними з точки зору їх здатності утворювати стабільні за умов тертя змащувальні плівки між контактуючими поверхнями вузлів тертя.

Стан дослідженості проблеми

Визначальною особливістю сучасного стану теми даного дослідження є те, що системних досліджень проблеми переробки технічних олій (ТО) в базові біоматеріали галузі ММ в Україні практично не проводиться. Абсолютна більшість публікацій з даної проблеми торкаються переробки ріпакової і соєвої олій в біопалива, зокрема, в дизельне біопаливо. Тим більше, серед науково-технічних публікацій і патентної інформації практично відсутні результати досліджень, які торкаються проблем комплексної переробки ТО в базові мастильні матеріали, присадки тощо. Отже, нами вперше поставлені питання стосовно переробки ТО в трибохімічно активні у вузлах тертя біооливи і біооливи-присадки, які добре компонуються із всією номенклатурою традиційних мінеральних і синтетичних базових олив і присадок. В контексті прикладних питань досліджених процесів переробки ріполу, соєолу-2м та їхніх оптимізованих композицій із рицолом нами розроблені нові методи і способи модифікації олій з одержанням низки нових біосинтетичних продуктів із визначеними властивостями, зокрема базових біоолив та мастильних композицій на їхній основі.

Постановка проблеми

Аналіз тенденцій розвитку матеріалознавства всього хімічного та нафтохімічного комплексу економіки, а також науково-технічних основ хімотології і триботехніки (в т.ч. і трибохімічних її аспектів) за попередні 25 років дозволяє зробити певний прогноз подальшого удосконалення структури і системи базових матеріалів цих галузей і, в першу чергу, галузі ММ, а отже, і окреслити напрями актуальних досліджень та розробок в цій галузі:

- розширення сировинної бази виробництва нових якісних біосинтетичних продуктів з визначеними властивостями для різних галузей економіки;
- скорочення номенклатури традиційних базових мінеральних олив як трибохімічно інертних, здебільшого помірної якості і екологічно небездоганних, за рахунок створення на основі переробки ТО нового класу базових матеріалів – біоолив і біооливи-присадок;
- визначення концептуальних засад комплексної переробки ТО за модульним принципом побудови технологічних процесів їх переробки в нові, екологічно безпечні і якісні біоматеріали поліфункціонального призначення та розробка системи методів, способів, процесів і технологій такої переробки;
- встановлення закономірностей впливу будови нових біоолив і біооливи-присадок та хімічної активності їх молекул на трибохімічні процеси, зокрема на хемісорбцію та хімічні взаємодії на трибоактивованих поверхнях вузлів тертя, а відтак і на режим змащування та триботехнічні показники;

– розробка трибологічних принципів моделювання мастильних композицій різного призначення на основі оптимального поєднання мінеральних та нових біосинтетичних матеріалів з метою забезпечення ефективної і надійної експлуатації вузлів тертя.

Мета роботи

Метою даної роботи є: а) довести всю значимість розширення сировинної бази виробництва нових біосинтетичних продуктів різних галузей промисловості, зокрема галузі ММ за рахунок поновлювальної і екологічно безпечної сировини – олій; б) розробити технологічно- і економічно обґрунтовані напрями раціональної, комплексної переробки ТО в принципово нову групу матеріалів – біосинтетичних, в т.ч. біоолив та біоолив-присадок, які відрізняються від мінеральних олив високими хімічною і трибохімічною активностями; в) довести, що досягнення високої хімічної активності молекул таких біоматеріалів, зокрема їх високої поверхневої активності і полярності може забезпечувати відповідну і необхідну трибохімічно-функціональну активність мастильних композицій на основі таких біоолив в перебігу їх експлуатації у вузлах тертя із забезпеченням високих триботехнічних показників.

Основний матеріал дослідження

Саме в контексті комплексного вирішення назрілих у вітчизняній економіці проблем енерго-, ресурс- і екологозбереження вельми актуальною є розробка процесів переробки ріполу, соєолу-2м та рицолу (або гідрогенізованого рицолу – Г-рицолу) на біологічні енергоносії та біосинтетичні матеріали із визначеними властивостями для багатьох галузей виробництв.

Важливо було розробити теоретичні засади та прикладні рекомендації стосовно хіміко-технологічної модифікації ТО та їх оптимізованих композицій. Наші розробки всебічно і системно відображають всі передбачені в перебігу досліджень поліфункціональні аспекти комплексної переробки олій і добре ілюструють хіміко-технологічну суть широкого спектру запропонованих методів і процесів переробки з виділенням двох умовних фрагментів триацилгліцеридної структури олій, а саме: гліцериново-естерної та вуглеводневих (ацильних) залишків їх молекул (рис. 1).

Серед низки розроблених нами методів і технологічних процесів (①–⑧), рис. 1) заслуговують особливої уваги процеси первинної переробки олій, а саме: метаноліз і гліцероліз, які дозволяють одержувати цілу низку поліфункціональних проміжних біопродуктів галузей мастильних та полімерних матеріалів, виробництва товарів побутової хімії, фармацевтичних технологій тощо. Зокрема одержані в процесі метанолізу олій метилові естери вищих жирних кислот (ВЖК), похідних від відповідних олій з умовними назвами «мерол» і «месол», можна використовувати в якості: а) біопалив (дизельного та котельного), які добре суміщуються із мінеральними паливами, а також технічних рідин і розчинників; б) проміжних біопродуктів для подальшої переробки в різних галузях промисловості. Серед переробних процесів заслуговують на особливу увагу такі:

1) амідування метилових естерів $(R-C(O)-O-CH_3)$ оксіетаноламинами \rightarrow моноетаноламиди ВЖК, похідних від ацильних залишків олій загальної формули $RC(O)NH-C_2H_4OH \rightarrow$ оксіетилування амідів оксидом етилену \rightarrow оксіетильовані моноетаноламідні олігомери загальної формули $RC(O)NH-C_2H_4O-(CH_2-CH_2O)_nH$ (де $n = 8-12$) \rightarrow нейонногенні поверхнево-активні речовини (ПАР), загущувачі, антикорозійні присадки тощо;

2) реакція з SO_3 \rightarrow натрієві солі α -сульфонатних метилових естерів \rightarrow аніоноактивні ПАР;

3) сульфидування як власне метилових естерів (наприклад, меролу, месолу), так і розчинів ріполу чи соєолу-2м в таких естерах (оля:естер=1:1) \rightarrow сульфидовані композиції олив з регульованими як вмістом сульфідних груп, так і їх в'язкостей: мерсол- nS , наприклад,

ріпсол-мерсол- nS (n – вміст S, % мас.) → протизношувальні присадки до будь-яких мастильних композицій, загущувачі тощо;

4) оксидування (розчини $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $pH=8-10$) та епоксидування (розчин перацетатної кислоти в HAc) метилових естерів соеолу-2м (месолу) → діоксі- та епоксі-похідні месолу → мономери для виробництва полімерних матеріалів (поліуретанів, поліестерів, алкідних смол тощо); олігомери як базові оливи для мастильних композицій (МК).

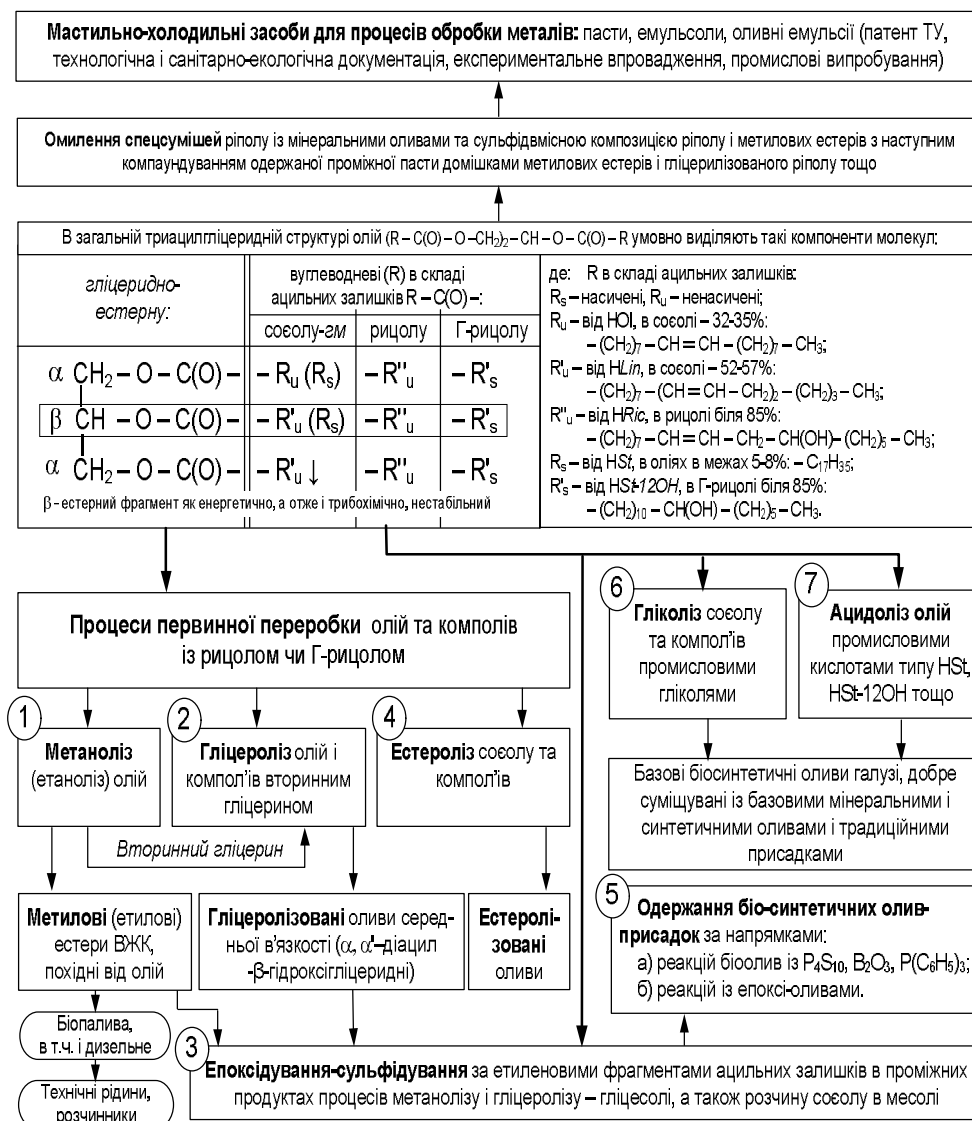


Рис. 1. - Структурно-логічна схема найбільш доцільних хіміко-технологічних методів модифікації структури технічних олій з одержанням нових біосинтетичних продуктів широкого асортименту і призначення

Процеси гліцеролізу олій вторинним гліцерином (після процесу метанолізу):

а) гліцероліз ріполу → гліцерол як реакційно здатний змочувач, диспергатор і емульгаторний компонент у виробництві МХЗ для обробки металів;

б) гліцероліз композицій соеолу-2м і рицолу (так званих соєрицолів- n , де n – вміст рицолу в межах 5-25 % мас.) → поліфункціональний гліцесорол- n → 1) трибохімічна, добре суміштована з мінеральними оливами біоолива як компонент МК і як основа для одержання біосинтетичних олив-присадок → біосинтетичні $SP-$, $SB-$, $SPB-$ присадки для МК різного

призначення; 2) як мономер для полімерних матеріалів, в т.ч. і через процеси епоксидування чи сульфидування;

в) гліцероліз соєолу чистим гліцерином → харчові емульгатори.

Провідною концепцією даного дослідження є розробка системи методів і технологій комплексної хімічної модифікації триацилгліцеридної структури ТО з метою створення більш досконалих з точки зору трибохімічних та інших експлуатаційних вимог біосинтетичних продуктів, в молекулярних структурах яких досягається оптимальність заданого фактора «будова – функціональні властивості». Саме оптимальність цього фактора дозволяє досягти необхідної поверхневої активності біоолів в процесах ефективної хемісорбції на контактуючих поверхнях вузлів тертя з утворенням на них межових змащувальних плівок, які забезпечують трибохімічно сприятливі умови пропрацьовування цих поверхонь. Крім того, активовані молекули нових біоматеріалів підвищують здатність до хімічних реакцій в енергетично активованому оливному шарі межової плівки вузлів тертя, зокрема до реакцій олігомеризації, конденсації, комплексоутворення тощо. Причому, слід припускати, що енергетично слабкіша за умов тертя хемісорбція створює передумови для формування межової змащувальної плівки досить помірної стабільності за помірно навантажених умов тертя. На противагу хемісорбційним процесам, хімічні взаємодії в середовищі вже утвореної в період пропрацьовування поверхонь тертя плівки можливі лише за більш жорстких умов тертя. За таких умов хімічні взаємодії сприяють утворенню стійких до високих навантажень і температур плівок певної товщини, зокрема таких як сервовітна, трибopolімерна тощо. Саме енергетично стійкі плівки можуть забезпечувати перехід від межового змащування до більш ефективного і надійного в експлуатації еластогідродинамічного режиму змащування вузлів тертя і трансмісії.

Очевидно, що для досягнення трибохімічної активності молекул біоолів, утворюваних в процесах переробки ТО, важливо враховувати наявність в структурі вихідних олій певних хімічно активних центрів, які відрізняють різні за будовою олії. З цієї точки зору можна умовно схарактеризувати олії за певним ступенем хімічної активності їх триацилгліцеридних (естерних) молекул.

–Досить помірна хімічна активність ріпакової олії (ріполу) обумовлена наявністю в структурі її молекул в основному залишків (ацилів) олеїнової кислоти (НОІ, до 60 %): $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-C(O)-}$ з одним подвійним зв'язком.

–Більша хімічна активність соєвої олії (соєолу) обумовлена досить високим вмістом лінолевої кислоти (НLіп, до 57 %) з двома, хоча й ізольованими подвійними зв'язками: $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-(-CH}_2\text{-CH=CH)-}_2\text{-(CH}_2)_7\text{-C(O)-...}$ та НОІ (до 25 %).

Досить високу хімічну активність виявляє рицинова (касторова) олія – рицол, яка обумовлена високим вмістом (до 85 %) в структурі молекул залишків хімічно активної рицинолевої кислоти (НRіс): $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-C(O)-...}$, здатної до дегідратації (в т.ч. і в трибохімічних процесах) з перетворенням НRіс в НLіп, частина якої (до 30 %) містить спряжені подвійні зв'язки, а саму дегідратовану (ДГ-) олію позначаються як «ДГ-рицол».

Нашими дослідженнями доведено, що відповідно до такої характеристики даних ТО, їх доцільно використовувати в переробних процесах за певними раціональними і ефективними напрямками:

–ріпол – в процесах первинної переробки в біопалива та в мастильно-холодильні засоби (МХЗ) для обробки металів (модулі I і II, рисунки 2 і 3), а також в цілу низку проміжних продуктів, які далі можна переробляти в цільові продукти і матеріали за спеціальними технологіями вторинної переробки (модулі III і IV, рис. 2);

–соєол, а також оптимізовані композиції соєолу із рицолом чи (і) Г-рицолом, доцільно переробляти у високоякісні біоматеріали галузі ММ (біооливи, присадки, біооливи-присадки, технічні біорідини, рис. 2);

–рицол, а також гідрогенізований рицол (Г-рицол), як такі, що вже самі по собі виявляють властивості олів із високими триботехнічними показниками і в'язкісно-

температурними залежностями, слід використовувати в якості хімічно-активних добавок в оптимально-установлених межах 5–25 % мас. до соєолу, а іноді і до ріполу, які крім того, що беруть участь в процесах хімічної модифікації олій, трибохімічно взаємодіють в оливному середовищі між поверхнями вузлів тертя, прискорюючи утворення стійких змащувальних плівок, а отже, і підвищуючи якість мастильних композицій.

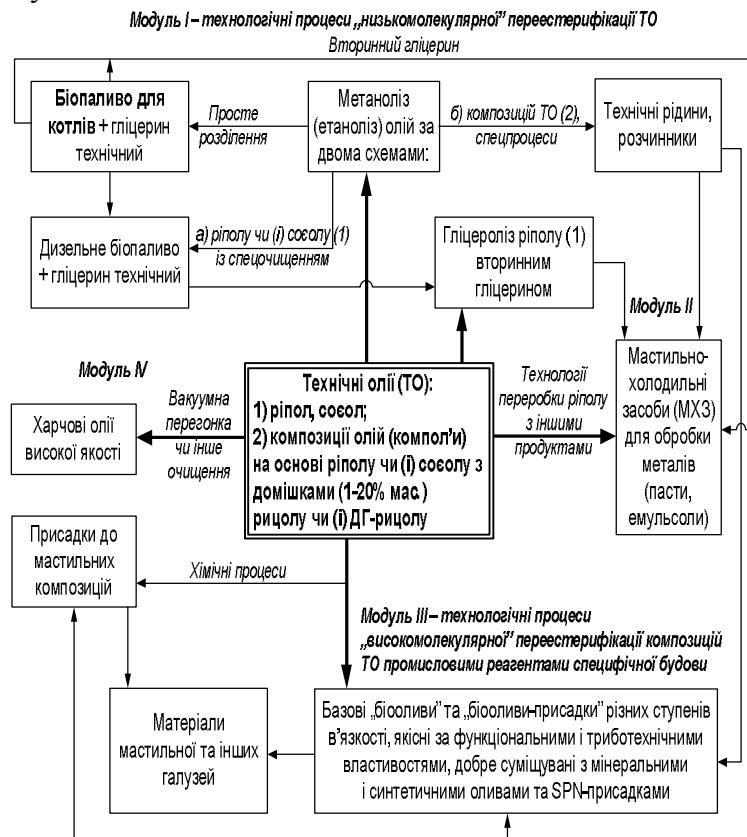
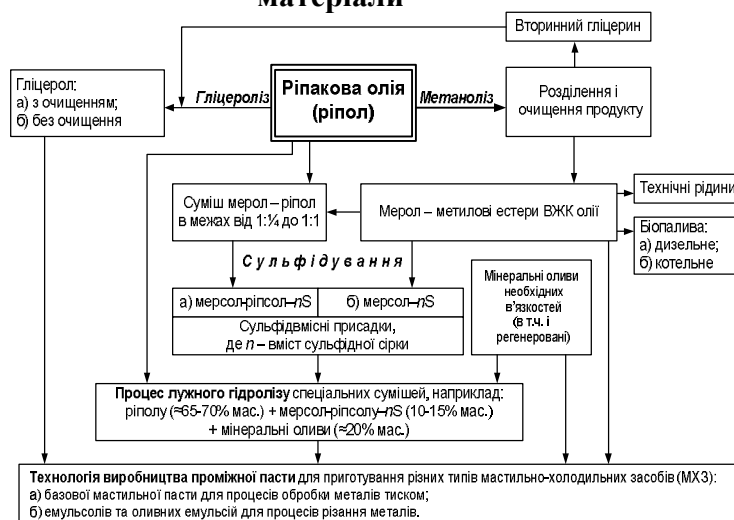


Рис. 2. - Структурно-системна модель проекту комплексної Переробки технічних олій (ріпакової-ріполу, - соєвої-соєолу) в паливно-мастильні матеріали



Примітки: ВЖК – вищі жирні кислоти, похідні від олій;
 мерол – метилові естери від ВЖК ріполу;
 ріпсол – ріпол сульфидований;
 гліцерол – гліцеролований ріпол;
 мерсол – метилові естери ріполу сульфидованого;

Рис. 3. - Структурно-системна модель процесів переробки ріпакової олії (ріполу) в біо-палива та мастильно-холодильні засоби (MX3) для обробки металів

Дослідження показали, що найбільш раціональним напрямком переробки ТО є їх комплексна переробка за схемою чотирьохмодульного проекту (рис. 2), яка має низку

очевидних переваг, зокрема: а) передбачає використання всіх трьох провідних ТО за двома варіантами переробки: як індивідуальних олій, так і їх оптимізованих композицій (компол'ів) за принципом замкнутого, безвідходного циклу; б) дозволяє не лише техніко-економічне планування виробництва досить широкого асортименту проміжних і цільових продуктів переробки, а і постійно оновлювати і оптимізувати його; в) забезпечує мобільність і варіативність переробних технологій в широких межах зміни їх номенклатури та потужностей (від малої – до середньої, і далі); г) поліфункціональність переробних технологій, яка спирається на простоту, доступність і однотипність впроваджених процесів, апаратів, установок тощо, а отже, вимагає помірних капіталовкладень; д) максимально наблизити переробку олій в проміжні продукти і матеріали як до постачальників олій, так і споживачів продукції, які найчастіше повинні уособлювати єдиний комплекс, який повинен працювати за принципом функціонування сільського млина; е) практично повну взаємозв'язаність і безвідходність, а отже, і екологічну безпечність всього циклу комплексної переробки олій.

Висновки

Дослідження довело важливість реалізації заданого алгоритму поставленого завдання. Запропоновані найбільш раціональні методи і технології модифікації олій дозволяють одержувати хімічноактивні і добре сумішувані із мінеральними матеріалами структури біоолив і біоолив-присадок. Такі біоматеріали забезпечують високу трибохімічну їх активність на поверхнях вузлів тертя із формуванням на них змащувальних плівок необхідної товщини і стійкості за жорстких умов тертя. Такі властивості нових біоолив дозволяють створювати на їх основі мастильні композиції з високими триботехнічними показниками в процесах експлуатації змащених ними вузлів тертя.

Розроблені системні моделі проектів переробки ТО і, зокрема, ріпакової олії із визначенням і всебічно дослідженим переліком оптимізованих напрямків, методів і технологій раціональної їх переробки. Запропонована структурно-логічна схема, яка пояснює хіміко-технологічну сутність і мотиваційні аспекти вибору напрямків, методів і технологій модифікації ТО з метою одержання поверхневоактивних біосинтетичних олив і присадок на їх основі. Аналіз одержаних в'язкісно-температурних залежностей олій і одержаних з них олив та мастильних композицій, а також результатів триботехнічних і спектроскопічних їх досліджень підтверджують доцільність і раціональність одержаних результатів відповідно до програми дослідження.

Література

1. Кириченко Л.М. *Нова технологія та екологічні аспекти одержання мастильних матеріалів комбінуванням продуктів метанолізу та сульфидування рослинних олій* // *Вопросы химии и химической технологии*. – Днепропетровск: УГХТУ, 2003. – №6. – С. 163-169.
2. Кириченко В.В., Полумбрик О.М., Кириченко В.І. *Триботехнічні аспекти використання технічних рослинних олій в галузі мастильних матеріалів* // *Вопросы химии и химической технологии*. – Днепропетровск: УГХТУ, 2006. – №5. – С. 194-200.
3. Кириченко В.В., Полумбрик О.М., Кириченко В.І. *Трибохімічні аспекти використання технічних олій в галузі мастильних матеріалів* // *Вопросы химии и химической технологии*. – Днепропетровск: УГХТУ, 2007. – №6. – С. 157-164.
4. Кириченко Л.М. *Хіміко-технологічні аспекти переробки ріпакової олії в базові матеріали паливно-мастильної галузі* / Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко та ін. // *Вопросы химии и химической технологии*. – Днепропетровск: УГХТУ, 2004. – №2. – С. 171-178.
5. Патент 71073 Україна, МПК⁷ C10M129/56, C10M133/08, 135/00. – *Пластична паста подвійного призначення для процесів механічної обробки металів* / В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський. – Завл. 16.07.2003; Опубл. 15.11.2004, Бюл. №11, 2004.
6. Патент 65014 Україна, МПК⁷ C10M115/00, C10M101/04, C10I29/08, C10M137/00. – *Мастильна композиція «Глірасол-nS-MAPN»* / В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський. – Завл. 24.04.2003; Опубл. 15.09.2006, Бюл. №9, 2006.
7. Чихос Х. *Системный анализ в трибонике*. – М.: Изд-во «Мир», 1982. – 352 с.