

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ А.Д. Кустовська
«_____» _____ 2021р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР
за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньо-професійної програми «Хімічні технології альтернативних
енергоресурсів»

**Тема: «Мастильні матеріали на основі похідних тригліцеридів жирних
кислот»**

Виконавець: _____ студентка групи АП 203 М _____ Юрченко А.С.
Керівник: _____ д.т.н., проф., _____ Руденко В.М.
Консультант розділу «Охорона праці»: _____ Леонов В.І.
Консультант розділу «Охорона навколишнього
середовища» _____ Тихенко О.М.
Нормоконтролер: _____ Максимюк М.Р.

КИЇВ 2021

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології альтернативних енергоресурсів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ А.Д. Кустовська

«_____» _____ 2021р.

ЗАВДАННЯ

на виконання кваліфікаційної роботи

Юрченко Анастасії Сергіївни

1. Тема роботи: **Мастильні матеріали на основі похідних тригліцеридів жирних кислот**» затверджена наказом ректора від 08 жовтня 2021 р. № 2189/ст

2. Термін виконання роботи: з 11.10.2021 року по 31.12.2021 року.

3. Вихідні дані до роботи: мастильні матеріали на основі пальмоядрової олії

4. Зміст пояснювальної записки:

Вступ.

Розділ 1. Загальні характеристика та технічні вимоги.

До пластичних мастил.

Розділ 2. Технології одержання альтернативних мастильних матеріалів.

Розділ 3. Властивості альтернативних мастильних матеріалів на основі пальмоядрової олії.

Розділ 4. Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях.

Розділ 5. Охорона навколишнього середовища.

Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу:

Схема 1

Рис. 3.5 Залежність густини мастильних матеріалів від вмісту біокомпонента

Рис.3.9 Графік залежності в'язкості від відсоткового вмісту біокомпоненту у мастильних матеріалів

Рис.3.11 Графік залежності температури кристалізації від вмісту біокомпонента у мастильних матеріалів.

Рис. 3.13 Графік залежності температури спалаху від вмісту біокомпонента у мастильних матеріалів.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	04.09.2021-30.09.2021	
2.	Опрацювання літературних джерел з даної теми	01.10.2021-15.10.2021	
3.	Проведення експериментальних досліджень	16.10.2021-30.10.2021	
4.	Обробка експериментальних даних	01.11.2021-15.11.2021	
5.	Проведення аналізу охорони навколишнього середовища та охорони праці.	16.11.2021-30.11.2021	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	30.11.2021-15.12.2021	
7.	Захист дипломної роботи	24.12.2021	

7. Консультанти з окремих розділів.

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона навколишнього середовища	к.т.н., доцент Тихенко О.М.		
Охорона праці	асистент Леонов В.І.		

Дата видачі завдання: 11 жовтня 2021 р.

Керівник дипломної роботи _____ д.т.н., проф., _____ Руденко В.М.

Завдання прийняла до виконання _____.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: «Мастильні матеріали на основі похідних тригліцеридів жирних кислот»: містить 97 с., 15 рис., 13 табл., 55 літературних джерел.

Об'єкт дослідження: одержання мастильних матеріалів на основі похідних тригліцеридів жирних кислот.

Мета роботи: дослідити мастильні матеріали на основі похідних тригліцеридів жирних кислот.

Методи дослідження: аналіз наукових джерел, синтез, моделювання, методи визначення густини, кінематичної в'язкості, температури кристалізації, температури спалаху, визначення та порівняння різних видів мастильних матеріалів на основі олійної сировини.

В роботі досліджували вплив мастильні матеріали на основі похідних тригліцеридів жирних кислот. Використовували методи визначення густини, кінематичної в'язкості, температури кристалізації, температури спалаху, визначення та порівняння різних видів мастильних матеріалів на основі олійної сировини. Результати дипломної роботи рекомендується використовувати під час проведення навчального процесу.

**МАСТИЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, ПОХІДНІ ТРИГЛІЦЕРИДІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ,
ЕТИЛОВІ ЕСТЕРИ ПАЛЬМОЯДРОВОЇ ОЛІЇ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ КОМПОНЕНТІВ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ**

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
1. РОЗДІЛ.1 ЗАГАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКА ТА ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ ДО ПЛАСТИЧНИХ МАСТИЛ.....	9
1.1. Загальна характеристика пластичних мастил.....	9
1.2. Обов'язкові показники якості мастил.....	14
1.3. Загальні технічні вимоги до пластичних мастил.....	16
1.4. Висновки до розділу 1.....	19
2. РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ АЛЬТЕРНАТИВНИХ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	20
2.1. Технологічні процеси одержання мастильних матеріалів	20
2.2. Основи технологій виробництва пластичних мастил.....	22
2.3. Рослинні олії як добавки до мастильних матеріалів.....	24
2.4. Перспективи використання рослинних олій для виробництва мастильних матеріалів і технічних рідин.....	27
2.5. Біокомпоненти, як основна добавка до мастильних матеріалів.....	30
2.6. Висновки до розділу 2.....	30
3. РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ ТРИГЛІЦЕРИДІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ.....	32
3.1. Порівняння фізико-хімічних властивостей мастильних матеріалів з нафтової і рослинної сировини.....	32
3.2. Трібологічні властивості технічних олив на базі соняшникової та ріпакової олій.....	34
3.3. Рослинні мастильні матеріали.....	36
3.4. Об'єкт та методи дослідження мастильних матеріалів на основі пальмоядрової олії.....	53
3.5. Висновки до розділу 3.....	67
4. РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ	70
4.1. Токсичність мастил.....	70
4.2. Заходи безпеки під час використання мастил.....	72
4.3. Правила пожежо- і вибухобезпеки.....	78
5. РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.....	80
5.1. Вплив мастил на довкілля й людину.....	80
5.2. Охорона довкілля під час використання та зберігання мастил.....	84
5.3. Рециклінг і утилізація відпрацьованих пластичних мастил.....	85
ВИСНОВКИ.....	90
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	92

ВСТУП

Актуальність досліджень.

Пластичні мастила, відносяться до мастильних матеріалів, які відіграють одну з основних ролей у забезпеченні надійної та безпечної експлуатації вузлів і агрегатів техніки. Це досягається шляхом зменшення зношування поверхонь внаслідок тертя, відводу надлишкового тепла та захисту від корозійного впливу агресивного середовища. Завдяки цьому, пластичні мастила входять до числа найбільш затребуваних нафтопродуктів, які мають широку сферу застосування: промисловість, транспорт тощо. Враховуючи основні положення Енергетичної стратегії України на період до 2035 року «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність» щодо забезпечення енергетичної незалежності, актуальною проблемою, що потребує негайного вирішення, є розширення сировинної бази виробництва пластичних мастил та створення технологічних процесів, які дозволять виробляти продукцію заданої якості без значних капітальних витрат, пов'язаних з технічним переоснащенням підприємств галузі. В Україні за останнє десятиріччя у зв'язку з відсутністю впроваджених у промислових обсягах технологій переробки та утилізації накопичилася значна кількість різних видів відходів, що займає значні території та 20 становить певну загрозу для навколишнього середовища. У практиці країн ЄС реалізується принцип, згідно котрому будь-яка продукція після втрати нею споживчих властивостей або закінчення терміну експлуатації повинна бути утилізована (перероблена) з відновленням попередніх властивостей або набуттям нових. Керуючись цим підходом, альтернативою нафтовій сировині, що імпортується в Україну, можуть виступати різні види промислових та побутових відходів – вторинної сировини, яка має у своєму складі вуглеводні, подібні до тих, що містяться у нафтовій сировині і які можна переробити.

Об'єкт дослідження: одержання мастильних матеріалів на основі похідних тригліцеридів жирних кислот.

Мета роботи: дослідити мастильні матеріали на основі похідних тригліцеридів жирних кислот.

Предмет дослідження: мастильні матеріали на основі похідних тригліцеридів жирних кислот.

Методи дослідження: аналіз наукових джерел, синтез, моделювання, методи визначення густини, кінематичної в'язкості, температури кристалізації, температури спалаху, визначення та порівняння різних видів мастильних матеріалів на основі олійної сировини.

Наукова новизна одержаних результатів:

МАСТИЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, ПОХІДНІ ТРИГЛІЦЕРИДІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ, ЕТИЛОВІ ЕСТЕРИ ПАЛЬМОЯДРОВОЇ ОЛІЇ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОНЕНТІВ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ.

РОЗДІЛ 1 ЗАГАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКА ТА ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ ДО ПЛАСТИЧНИХ МАСТИЛ

1.1. Загальна характеристика пластичних мастил

Пластичні мастила – один з найдавніших видів ММ. Антифрикційні ПМ знайшли практичне застосування в різних вузлах тертя: підшипниках кочення та ковзання, шестернях і гвинтових передачах, різьбових з'єднаннях і низці інших [5].

Дослідження довговічності ПМ залежно від їх властивостей та умов застосування дозволяє достатньо зменшити трудовитрати підвищенням терміну експлуатації тертьових пар без технічного обслуговування, зокрема, без заміни і поповнення в них самого мастила.

Мастильними матеріалами називають продукти обмеженого та необмеженого походження, що використовують між поверхнями дотичних деталей, що знаходяться у безпосередньому контакті, з цілюю зменшення втрат на тертя в цьому з'єднанні, запобігання заїданню та зниженню зношування пар тертя. Це отримується тим, що внутрішнє тертя в ММ істотно менше, ніж зовнішнє тертя незмащених деталей, й усунення (або мінімізація) безпосереднього контакту пар тертя призводить до оптимізації фрикційно-зношувальних характеристик трибосполучення. Ці мастильні матеріали, є дійсно важливим конструкційним елементом вузла тертя, та в чому аналізує його надійність, довговічність і втрати енергії під час функціонування цього вузла [7].

Класифікація та позначення пластичних мастил. Для змащування багатьох механізмів і деталей транспортних засобів застосовують густі мазеподібні продукти – пластичні мастила. Пластичним мастилом називають систему, що через малі навантаження та за звичайну температуру проявляє характеристики твердого тіла; через критичне навантаження мастила починають деформуватися (текти подібно до рідини) і після зняття навантаження знову набувають властивостей твердого тіла [48].

Мастила за своїм складом є складними речовинами. У найпростішому випадку вони складаються з двох компонентів – оливної основи (дисперсійне середовище)

і твердого загусника (дисперсна фаза).

Як оливну основу мастил застосовують різні оливи нафтового й синтетичного походження. Загусниками, що утворюють тверді частинки дисперсної фази, можуть бути речовини органічного та неорганічного походження (мила жирних кислот, парафін, силікагель, бентоніт, сажа, органічні пігменти тощо). Розміри частинок дисперсної фази дуже малі: 0,1–10 мкм. Взагалі поширена форма частинок загусників – пластинки, дрібні кульки, голки, стрічки, угруповання кристалів тощо.

Додатки необхідні для поліпшення експлуатаційних властивостей мастил. До них відносяться:

- присадки – малорозчинні поверхнево-активні речовини (ПАР) (ті самі, що і до моторних олив). Не більше 5 %;
- наповнювачі, які поліпшують антифрикційні та герметизуючі властивості (дисульфід молібдену, графіт, слюда тощо). Наповнювачі складають 1–20 % маси мастила;
- модифікатори структури, що сприяють формуванню більш міцної та еластичної структури мастила. Це ПАР (кислоти, спирти тощо) і становлять 0,1–1 % маси мастила [22].

Для більшості мастил частка дисперсійного середовища – рідкої оливи становить від 70 до 95 % складу мастил. Від в'язкості дисперсійного середовища залежить від діючості мастильних матеріалів в різних проміжках температур, захисні та окиснювальні характеристики, стійкість до агресивних середовищ, випаровуваність тощо [31].

Для виготовлення мастил задіюють мало- і середньо-в'язкісні нафтові оливи і рідше – синтетичні. Тепер до 80 % мастил виготовляють на оливах в'язкістю не більше 50 мм²/с за температури 50 °С. Мастила, приготвлені на малов'язких оливах, можна задіювати за температури мінус 60 °С. В'язкі оливи задіюють частіше за все для виготовлення консерваційних, а також інших сортів термостійких змазувальних матеріалів [8].

Класифікація за складом. Взагалі саме дисперсна фаза (або загусник) висвітлює головні експлуатаційні характеристики мастил, тому мастила можна розділяти на

чотири головні групи:

Мастила мильні – мастила, загусником в яких є солі вищих (жирних) кислот. Дана група мастил найбільша за асортиментом та за обсягом виробництва і застосування. Мастила в цій групі розділяються за катіоном мила на натрієві (Na), алюмінієві (Al), кальцієві (Ca), цинкові (Zn), барієві (Ba), літієві (Li), свинцеві (Pb) і калієві (K).

А ще, більша кількість мастил указаних груп, діляться за аніоном мила на комплексні (к) та звичайні. У іншу групу мильних мастил розподіляють мастила на змішаних милах, наприклад, натрієво-кальцієві (Na–Ca) тощо. При цьому, першим вказується катіон, його частка мила більша у загальному обсязі загусника [10].

Мастила на неорганічних загусниках – мастила, загусником в яких є термічно стійкі з розвинутою питомою поверхнею високодисперсні неорганічні речовини. Цій групі відповідають мастила на високодисперсному діоксиді кремнію – силікагелеві (Si); на органоамічених глинистих мінералах – бентонітові (Bn); на олеофільному графіті – графітові (C) та на інших неорганічних загусниках.

Мастила на органічних загусниках – мастила, загусником у яких є термічно- та гідролітично стійкі, тверді, з розвинутою питомою поверхнею високодисперсні органічні речовини. До цієї групи можна віднести полімерні, сажеві, пігментні, полісечовинні та інші органічні мастила [14].

Мастила вуглеводневі (Hc) – мастила, загусником у яких є високоплавкі (або тверді) вуглеводні. Даній групі відповідають мастила на природних і синтетичних восках, парафінах, озокериті, церезинах, петролатумах. Такж потрібно підкреслити, що у країнах, до прикладу, в США, така група не відповідає до ПМ, а додається в інших тип нафтопродуктів – компаундів [34].

Класифікація ПМ за складом дозволяє наперед орієнтуватися не тільки під час обирання мастильних матеріалів для спеціально обраних машин і механізмів, але й під час дослідження технології виготовлення цих нафтопродуктів і потрібного для цього виготовлення апаратурного оформлення.

Класифікація за консистенцією. Ця класифікація мастил є основною в Україні та промислово розвинених країнах далекого зарубіжжя, і, перш за все, в США. В її

рамках мастила поділяються на від «рідкі» до «тверді». Напіврідки та ПМ – колоїдні системи «оливна основа-загусник», інші до затвердіння – суспензії, а після затвердіння – золи, які мають усі властивості твердих тіл. Відповідно до класифікації Національного інституту з пластичних мастил (NLGI) усі мастильні матеріали поділяються на дев'ять класів за діапазоном їх penetрації або глибини проникнення в мастило стандартного конуса за температури 25 °C під дією ваги 150 г. В Україні загальну класифікацію ММ згідно з ДСТУ 4128. В основу даної класифікації покладено висновок про те, що penetрація є своєрідним комплексним показником, що характеризує експлуатаційні властивості ПМ. Тому інструкція з експлуатації машин і механізмів виробництва Великобританії, США, Німеччини та інших країн можливості світу висвітлюють не конкретні марки ПМ, а використання мастильних матеріалів з тим або іншим класом penetрації. Також, необхідно відмітити, мастила, які мають такий самий клас penetрації, можуть достатньо відрізнятися експлуатаційними та фізико-хімічними властивостями, навіть маючи однотипні загусники [27].

Класифікація за призначенням (або за областю застосування). Такі системи класифікації ПМ є більш зручнішими для розробників техніки. В основному при класифікації ПМ за призначенням їх розділяють на основні три групи.

Мастила консерваційні, що понижують корозійне руйнування металовиробів.

Мастила антифрикційні, що зменшують зношування та тертя сполучених деталей.

Мастила ущільнювальні, що герметизують щілини і нещільності деталей та вузлів.

З 2004 року на території України діє Національний стандарт України ДСТУ 4226 (див табл. 1.1), що встановлює класифікацію продуктів групи X (мастила), що входять до складу класу L (споріднені продукти та мастильні матеріали).

Цю класифікацію використовують для усіх категорій мастил, що застосовуються для змащування обладнання, механізмів, деталей машин тощо [22].

Класифікацію не можна застосовувати для спеціалізованих (особливого призначення) мастил, тобто мастил, що можуть контактувати з харчовими продуктами, працювати в умовах радіації, глибокого вакууму тощо. Ці умови вказано в технічних вимогах на конкретне мастило.

Класифікація групи X (мастила) ґрунтується на експлуатаційних характеристиках мастильних матеріалів [31].

Таблиця 1.1

		Класифікація мастил згідно з ДСТУ 4226										
Кодова літера	Загальне застосування	Вимоги до застосування										
		Діапазон робочих температур				Стійкість у присутності води та захисні властивості	Символ 3	Протизношувальні та протизадирні властивості (EP)	Символ 4	Клас консис-тенції згідно з NLGI	Позначення коду для ISO-L-X	Примітка
		Найнижча, °C	Символ 1	Найвища, °C	Символ 2							
X	Умови експлуатації вимагають змащування мастилом	0	A	60	A	Здатність мастила забезпечувати задовільне змащування у присутності води та захисні властивості визначають згідно з таблицею	A	Змащувальна здатність мастила за високих і низьких навантажень. Символ А – для застосування, що не вимагає мастила з EP властивостями	A B	Записують відповідний клас згідно з NLGI, як вказано в таблиці	Мастило позначають, розміщуючи після символу X інші символи	Мастила, що підлягають цій класифікації не є сумісними. Їх недостатня сумісність може привести до значного зниження експлуатаційних характеристик мастил.
				90	B		B					
				120	C		C					
				140	D		D					
				160	E		E					
				180	F		F					
				>180	G		G					
		мінус 20	B	60	A							
				90	B							
				120	C							
				140	D							
				160	E							
				180	F							
				>180	G							

Закінчення таблиці 1.1

		Вимоги до застосування										
Кодова літера	Загальне застосування	Діапазон робочих температур				Стійкість у присутності води та захисні властивості	Символ 3	Протизношувальні та протизадирні властивості (EP)	Символ 4	Клас консис-тенції згідно з NLGI	Позначення коду для ISO-L-X	Примітка
		Найнижча, °C	Символ 1	Найвища, °C	Символ 2							
			Умови експлуатації вимагають змащування мастилом	мінус 30	C	60	A	Здатність мастила забезпечувати задовільне змащування в присутності води та захисні властивості визначають згідно з таблицею	A	Символ B – для застосування, що вимагає мастила з EP властивостями	A B	Записують відповідний клас згідно з NLGI, як вказано в таблиці
90	B					B						
120	C					C						
140	D					D						
160	E					E						
180	F					F						
>180	G					G						

Відповідно до ДСТУ ISO 8681 класифікаційний код мастил має:

- літеру L, якою визначають клас мастил, індустриальних олів і споріднених продуктів;
- позначка ISO;
- літеру X – група мастил;
- вид мастила, що окреслюють п'ятьма літерами, де мають значення як кожна літера, так і послідовність в якій вони записані, а також клас консистенції:
- температуру використання, яка нижча (символ 1);
- температуру використання, яка вища (символ 2);
- мастильну можливість у присутності води та захисні характеристики, як

показно в таблиці 1.2 (символ 3);

- мастильну можливість за низьких чи високих (EP властивостей) навантажень (символ 4) [22].

Таблиця 1.2

ISO	Позначення ISO
L	Клас мастильних матеріалів
X	Група мастила
Символ 1	Найнижча температура застосування
Символ 2	Найвища температура застосування
Символ 3	Стійкість у присутності води та захисні властивості
Символ 4	EP властивості
Клас консистенції за NLGI	Консистенція

Продукти у цій системі класифікацій визначають уніфікованим способом, у якому кожна літера має своє особисте значення, тому літери написані в тому порядку, яке показано у таблиці 1.2.

Більш детально класифікація і маркування ПМ буде описана у 3 розділі цієї роботи.

1.2. Обов'язкові показники якості мастил

Мастила характеризуються фізико-хімічними, реологічними, експлуатаційними, трибологічними та екологічними властивостями. Згідно з вимогами ДСТУ 4310 показники якості, які описують мастильні матеріали, поділяють на [29]:

- показники якості, що формулюють для мастил у разі їх постановки на виробництво, а також при заміні сировини; сюди входять показники відповідності мастил вимогам охорони довкілля та безпеки (табл. 1.3);
- показники якості мастил, що заносять до таблиці технічних вимог нормативних документів на мастило.

Таблиця 1.3

Найменування показника	Одиниця вимірювання	Позначення показника
Гарантійний строк зберігання мастил	Рік	–
Гранично допустима концентрація пари шкідливих речовин у повітрі робочої зони	мг/м ³	ГДК

Показник біорозщеплюваності	%	Б
Температура спалаху у відкритому тиглі	°С	Тсв
Температура спалаху у закритому тиглі	°С	Тсз
Температура займання	°С	Тзм
Клас небезпеки	Клас	–

Показники якості мастильних матеріалів, які вносять в таблицю технічних вимог, розділяють на:

- обов'язкові (табл. 1.4), які устновлюють відповідно до класифікаційного коду, визначеного згідно з ДСТУ 4226; обов'язкові показники характеризують тільки для антифрикційних мастилів;
- спеціалізовані (табл. 1.5), які встановлюють з урахуванням особливостей призначення і складу мастил згідно з ДСТУ 4310 [36].

Таблиця 1.4

Номенклатура обов'язкових показників якості антифрикційних мастил

Найменування показника	Одиниця вимірювання	Позначення показника
Зовнішній вигляд	–	–
Температура крапання	°С	Тк
Пенетрація	м · 10 ⁻⁴ (мм · 10 ⁻¹)	П
В'язкість	Па · с	η
Межа міцності на зсув	Па	τм
Колоїдна стабільність	%	М
Випаровуваність	%	Vt
Захисні властивості	–	–
Змашувальні властивості	–	–
Водостійкість	%	–
Стабільність проти окиснення	–	–
Механічна стабільність	–	–

Таблиця 1.5

Номенклатура спеціалізованих показників якості мастил

Найменування показника	Одиниця вимірювання	Позначення показника
Масова частка води	%	–
Масова частка механічних домішок	%	–
Масова частка вільного лугу і вільних органічних кислот: – масова частка вільного лугу – масова частка вільних органічних кислот	% у перерахунку на NaOH мг КОН/1г або % у перерахунку на олеїнову кислоту	—
Вміст водорозчинних кислот і лугів	–	pH
Корозійна дія на метали	–	–
Схильність до сповзання	–	–
Низькотемпературні властивості	–	–
Термічна стабільність	–	–
Термозміцнення	%	Т
Вологозміцнення	%	В

Специфічність роботи вузлів тертя має на увазі різні вимоги до вживані у них ПМ. Належність цим вимогам досягається як за допомогою спеціалізованих мастил, що максимально надають специфічні умови роботи такого вузла, так і з

допомогою багатоцільових мастил, можливих надати роботу більшості автомобільних вузлів. Ці дві тенденції у використанні та розробленні ПМ для автомобільної техніки існували на всіх етапах розвитку [9].

1.3. Загальні технічні вимоги до пластичних мастил

З покращенням конструкції вузлів і агрегатів техніки та доцільною зростаючою жорсткістю вимог до ПМ, з створенням теорії змащування, а також з розвитком нафтопереробної промисловості універсальні та спеціалізовані мастильні матеріали також покращувалися [42].

На перших етапах розвитку техніки універсальність і взаємозаміняємість мастил спричинені недосконалістю негерметизованих вузлів тертя, тому що рівень якості мастильних матеріалів майже не мав впливу ні на періодичність обслуговування, ні на зношування вузлів. Це пояснюється тим, що мастила будь-якої якості забруднювались і виходили з вузла перш, ніж воно могло встигнути показати свої характеристики. Такий стан зменшував розвиток виробництва високоякісних мастильних матеріалів. Але і тоді для деяких вузлів, наприклад для ресор, застосовувались спеціальні мастила [54].

Прикладом універсального мастила, що розробилося багато років тому, а застосовується і тепер, може бути солідол. Його сорти відрізняються тільки консистенцією, але більш м'які сорти радили вживати для вузлів, змащуваних через прес-маслянки, а більш густі – для підшипників.

На даний час універсальним або багатоцільовим ПМ рахується антифрикційне ПМ такого складу, структури й властивостей, що збігаються з вимогами для підшипників машин, вузлів шасі та інших вузлів техніки.

Також можливо розробити ПМ, дієдатне в великому інтервалі температур у більшості вузлів і агрегатів техніки без заміни й поповнення його під час довгої експлуатації. Але економічна відповідність використання даного мастила у всіх вузлах автомобілів за їх масової експлуатації за звичайних умов лімітується вартістю і дефіцитністю компонентів, що надають таку універсальність.

Отже, що спеціальне мастило, створене для цільового вузла, що має відповідати

специфічним вимогам, здатне краще забезпечити їх [15]. Застосування високоякісних спеціальних мастил має бути в герметичних вузлах, в які мастило завантажуються під час їх виготовлення і не замінюється, і не доповнюється в перебігу експлуатації вузла. Саме в таких вузлах мастило веде себе як рівноправний конструктивний елемент, рівень якості якого може і має надавати його працездатність протягом усього терміну експлуатації вузла [35].

Багатоцільові та спеціалізовані мастильні матеріали мають не конкурувати, а доповнювати одне одного. Конструктори машин при створенні вузла повинні розглядати мастило як його конструктивний елемент і обирати мастило відповідного складу з таким розрахунком, щоб усі вузли транспортного засобу, що потребують поповнення мастилом в процесі експлуатації, змазувалися одним, найбільше двома видами мастильних матеріалів. Такий підхід полегшує обслуговування та понижує витрати на нього, а також на зберігання й перевезення мастил. Окрім того, такий підхід дає змогу зменшити втрати і понизити можливість нераціонального застосування мастильних матеріалів та їх можна переплутати [1].

Аналізуючи вимоги, висвітлені до якості ПМ, потрібно мати на увазі, що більша частина цих вимог залежить від кліматичних умов, в яких діятиме транспортний засіб. Одна з вимог пов'язана з функціональністю транспортного засобу, що під час експлуатації може пересуватися з однієї кліматичної зони в іншу. Експлуатація, до прикладу, автомобіля в гористій місцевості також зв'язана з постійним його переміщенням від одної кліматичної зони до іншої [47].

Кульові шарніри. Для негерметизованих вузлів, якість мастила не має суттєвої ролі через витікання та забруднення. Мастило для герметизованих конструкцій має мати високу механічну й хімічну стабільність, а також високі протизадирні та протизношувальні властивості. Менш жорсткі вимоги до інших властивостей.

Гальмівні механізми. Для надання відповідної роботи цих вузлів мастила для них необхідно мати малу консистенцію та високу дієздатність в інтервалі температур від мінус 40–мінус 60 до 150 °С, високу хімічну і механічну стабільність, задовільні протизношувальні, протизадирні та захисні властивості, а також водостійкість [31].

Голчасті підшипники карданних шарнірів. Мастило для цих вузлів повинно мати поліпшені мастильні властивості в умовах підвищеної вібрації та циклічних навантажень. Мастило не повинно змиватися водою з робочих поверхонь, повинно забезпечувати задовільний режим змащування в присутності абразивних забруднень і захист від корозії в присутності вологи. Особливо жорсткі вимоги висуваються до запобігання утворенню піттингу і фретінг-корозії на робочих поверхнях. Крім того, мастило повинно мати задовільні низькотемпературні й антиокиснювальні властивості [53].

Конструктивні особливості карданних шарнірів рівних кутових швидкостей різного типу обумовлюють відмінності в умовах роботи і надходження мастил в зону тертя, у зв'язку з чим, в цих вузлах застосовуються мастила різної консистенції. Мастила для всіх типів шарнірів мають описуватися високими або дуже високими протизадирними та протизношувальними властивостями, мають бути водостійкими з достатньо високими захисними властивостями. До інших властивостей вимоги менше жорсткі. Ресори є відкритим вузлом, що діють в умовах сильного забруднення абразивом і водою, тому інші властивості, крім протизадирних і водостійкості, майже не впливають на роботу такого вузла і мають дещо перевершувати мінімально допустимий рівень [28].

Вузли кузова і кабіни змащуються ПМ загального призначення, оскільки не висуваються жорсткі вимоги до більшості властивостей мастил. Для цих вузлів бажані м'які мастила з поліпшеними морозостійкими і захисними властивостями. У закритих підшипниках мастила працюють в умовах, застрахованих від шкідливого впливу забруднень. Але ж, мастило тримається у вузлі захисними шайбами. За таких умов правильно використовувати якісні мастильні матеріали, що протистоять піттингу, мають високу термостійкість і хімічну стабільність. Вимоги до інших властивостей менш жорсткі. Консистенція мастил обирається відповідно від умов роботи і типорозміру конкретного підшипника.

Виходячи з розглянутих умов роботи ПМ у вузлах і агрегатах транспортних засобів, основними технічними вимогами до універсальних мастил є такі:

- забезпечувати мінімальне тертя та зношування;
- добре утримуватися у вузлі тертя;

- мати необхідну механічну стабільність;
- бути стійким до впливу підвищених температур, наванта-жень, кисню, повітря, вологи, пилу й агресивних компонентів атмосфери;
- забезпечувати надійну експлуатацію за низьких температур;
- забезпечувати ефективний захист від корозії;
- поєднуватися з конструктивними матеріалами вузлів тертя;
- мати необхідні герметизуючі властивості [31].

1.4. Висновки до розділу 1

У даному розділі дізнались про загальні характеристики та технічні вимоги до пластичних мастил. За масштабами виготовлення мастильні матеріали оступаються оливам, маючи до 5 % від загального балансу виготовлення ММ. Це пояснюється не дуже значною їх витратою у вузлах тертя[10].

Отже, у більшості механізмів кількість мастила, що вживається у вузол тертя, рахується в грамах, а терміни заміни мастил мають у більшості вузлів декілька тисяч робочих годин. Такж, мастильні матеріали описуюються великою кількістю споживачів – від побутової до космічної техніки. Мастила займають хороше положення між твердими ММ і оливами [18]. Проте, їх ще можна розглядати як двокомпонентні системи, які можуть складатися з оливи (дисперсійного середовища) і загущувача (дисперсійної фази). Існує башто випадків, коли експлуатація техніки ПМ використовувалась для зменшення тертя та зношення деталей, що труться, тобто як антифрикційні ММ. Тільки 14 % мастильних матеріалів застосовується для консервації та 2 % – для герметизації.

РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ АЛЬТЕРНАТИВНИХ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

2.1. Технологічні процеси одержання мастильних матеріалів

Моторні оливи складаються з основного, базового матеріалу – базових олив та активних добавок – присадок, що покращують його.[16]

Рекомендується для кожної конкретної ситуації застосовувати оливу з доцільним властивостями експлуатації. Це обумовлює широкий асортимент олив. Виробництво великої кількості різних видів олив економічно та технічно неправильно. Для уникнення цього нафтопереробною промисловістю виходить обмежена кількість базових олив, що можуть змішуватись між собою та з присадками на оливозмішувальних заводах для одержання товарних олив з необхідними експлуатаційними властивостями. Виробництво товарних олив поділяється на дві стадії – виробництво базових олив та змішування компонентів (компаундування).[22]

Базові оливи поділяються між собою хімічним складом, в'язкістю та деякими іншими властивостями. Якість товарної оливи залежить від нафти, способу одержання базової оливи, глибини хімічного перетворення та очищення.

Компаундування олив є досить нескладним технологічним процесом, що може відбуватися на досить невеликих оливозмішувальних заводах.[43]

Загальна схема виробництва базових мінеральних олив (рис. 1):

– атмосферна перегонка, через яку виходять легкокиплячі фракції (світлі нафтопродукти) та атмосферний залишок або мазут, що є сировиною для вакуумної перегонки під час виробництва олив;

– вакуумна перегонка атмосферного залишку (мазуту) проходить за значно менших температур у вакуумі, що дозволяє переганяти в'язкі продукти. Одержують фракції олив – вакуумні дистилати з різною в'язкістю та вакуумний залишок, з яких виготовляють високов'язкі базові оливи;[22]

– очищення фракцій вакуумної перегонки методом екстракції, за допомогою якої розчинниками відокремлюються непотрібні сполуки;

- депарафінізація фракцій, за якої відокремлюються парафіни;
- інші технологічні процеси для поліпшення якості базових оливо: очищення відбілюючою глиною, гідрування, кристалічним алюмосилікатом, каталітичний гідрокрекінг або цеолітом тощо.[22]

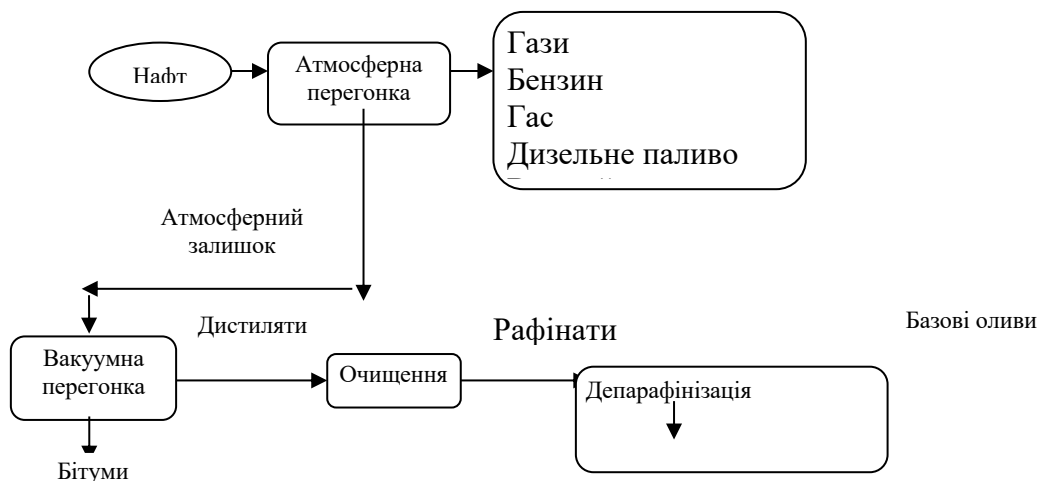


Рис. 1. Загальна схема виробництва базових оливо

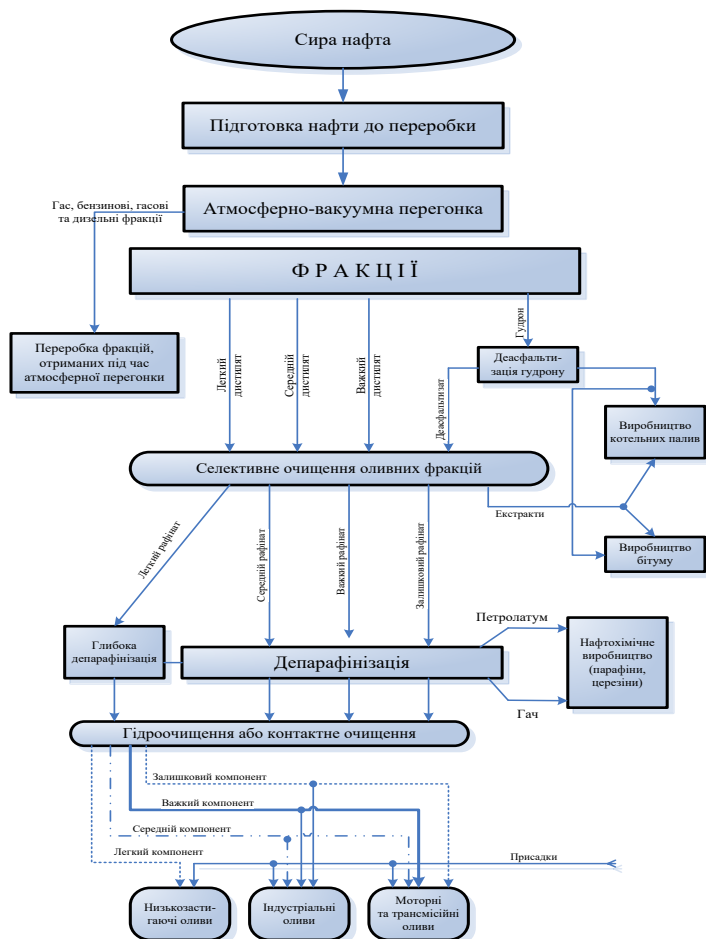


Рис. 2. Загальна технологічна схема виробництва олив

Основні фракції вакуумної перегонки атмосферного залишку (мазуту):

- легка вакуумна олива (температура кипіння 300–350 °С);
- середня вакуумна олива (температура кипіння 350–420 °С);
- важка олива (температура кипіння 420–500 °С).

За фракційним складом типові оливи можуть поділятися на дистилятні залишкові та компаундовані. Дистилятними оливами є окремі фракції або їх суміші. Компаундовані оливи одержують перемішуванням дистилятів та залишкових олив.[28]

Залишкові оливи мають хороші експлуатаційні змащувальні властивості. Їх стійкість до окиснення краща, ніж у дистилятних олив. З легких дистилятів отримують легкі індустріальні та трансформаторні оливи, з середніх та важких дистилятів – індустріальні та моторні, з компаундованих та залишкових – моторні, трансмісійні, важкі індустріальні, циліндрові та інші оливи.[54]

2.2. Основи технологій виробництва пластичних мастил

Виготовлення мастильних матеріалів з готових загусників полягає в інтенсивному механічному диспергуванні загусника в оливі. Для вуглевод-невих і інших мильних мастил буває достатньо простого перемішування при нагріванні. Такі загусники, як глини, аеросил потребують більшого активного впливу, яких стосуються проміжна гомогенізація, циркуляція суміші по контуру[34].

Виготовлення загусника *in situ* відбувається під час перемішування реагентів в дисперсійному середовищі або його частини. До прикладу, для виготовлення мила в реакторі з'єднують дисперсійне середовище, жири та водний розчин (або суспензію) гідроксиду металу. Суміш нагрівають до 200 °С і більше та перемішують протягом заданого часу (10-40 хв.). У реакторі утворюється омилення жиру з створенням мила й гліцерину. Гліцерин залишається в мастилі, а надлишок води випаровується. Для цього використовуються спеціальні випарні апарати. Повністю воду з мастила видалити не можна, і тому частина її (до декількох

відсотків на мастило) залишається [19].

Завершується стадія диспергування загусника освітленням гомогенного розплаву або тонкої суспензії.

Охолодження – відповідальна стадія, на якій починається утворення структури мастила. Воно починається в реакторі та триває в спеціальних скребкових холодильниках. Існують інші способи охолодження, наприклад, в тонкому шарі на обертових барабанах. На завершальній стадії процесу охолодження до складу мастила додають більшість присадок і наповнювачів.

Гомогенізація мастила закінчує створення її структури. Вона полягає в інтенсивному механічному впливі на гель[4].

Деаерація – стадія, якою іноді нехтують. Проте прибирання повітря з готового мастила поліпшує його зовнішній вигляд та структуру.

Фільтрація вихідних компонентів і готових мастил також потрібна для отримання якісного продукту з необхідними антифрикційними властивостями. З цією метою мастильні матеріали проходять через металеві сітки, патронно-щілинні фільтри або фільтри інших, більш складних конструкцій.

Особливості технологічних процесів виробництва мастил та їх апаратурне оформлення спочатку визначаються природою загусника.

Перебіг приготування мастил на мильних загусниках складається з наступних основних стадій: отримання загусника, підготування та дозування сировини, його термомеханічного диспергування, гомогенізації, фільтрації, охолодження суміші, деаерації та фасування.

Існує три основні методи виготовлення мастил: безперервний, напівбезперервний та періодичний [21].

У даний час більшість ПМ одержують за допомогою періодичних процесів. Для забезпечення сталості якості продуктів необхідна спеціальна апаратура. Через недостатню гнучкість експлуатації установки безперервної дії застосовують лише в рідкісних випадках.

Стадії виробництва залежать головним чином від загусника. Однак мастила, присадки та наявна апаратура також впливають на виробництво ПМ. Для прикладу, процес виробництва простих літєвих мастил складається з наступних

стадій:

- розпорошення в оливі вихідної сировини, що піддається омиленню або нейтралізації;
- додавання гідроксидів металів, суспендованих або розчинених у воді;
- нагрівання для прискорення реакцій омилення і нейтралізації;
- дегідратація мильної дисперсії підвищенням температури та додаванням оливи;
- кристалізація повністю або частково розчиненого мила при відповідному охолодженні;
- додавання присадок;
- гомогенізація за допомогою гомогенізатора або без нього;
- регулювання рівня заданої пенетрації перемішаного мастила: консистенції (якщо результати відхиляються від заданої величини, тобто мастило занадто густе) знову додають оливу та присадки й повторюють гомогенізацію;
- фільтрування та у деяких випадках деаерація;
- тимчасове зберігання в резервуарах або фасується у дрібну тару;
- контроль показників якості [30].

2.3. Рослинні олії як добавки до мастильних матеріалів

Дослідження показали, що рослинні масла добре поєднуються між собою і з нафтовими маслами. За мастильними властивостями рослинні масла перевершують нафтові (таблиця 1).

Таблиця 1.1

Мастильні властивості рослинних основ для трибологічних активних основ присадок

Основа (мастило)	Мастильні властивості		
	критичне навантаження, Н	навантаження зварювання, Н	індекс задирака
1	2	3	4

Ріпакова	790	2000	43,5
Соняшникова	790	1580	35,4
Кукурудзяна	790	1410	35,0

продовження табл.1.1

1	2	3	4
Касторове	630	1410	34,7
Оливкова	790	1410	33,1
Арахісове	790	1410	32,0

Результати [22] визначення трибологічних характеристик гідравлічних і трансмісійних ріпакового мастил показали, що ці масла мають такі ж або кращі «механічні» властивості, ніж мінеральні, але поступаються по стійкості до окислення. Ріпакові мастила з присадками еквівалентні мінеральним, але біорозкладні і нетоксичні.

Одним із способів використання рослинних масел є змішання їх з нафтовими маслами. До прикладу, встановлена можливість покращення антифрикційних і протизносних властивостей нафтових масел, застосованих в черв'ячних передачах, шляхом їх перемішування з рослинним рапсовим маслом і синтетичним (поліпропіленгліколь) компонентами[43]. Методом побудови діаграм «склад — властивості» на даній області оптимальних значенні трибологічних властивостей для певного співвідношення сумішей нафтового (до 80%), рослинного (до 40%) і синтетичних (до 10%) компонентів. Створено енергозберігаючі мастила на змішаній основі для черв'ячних передач, що містять масло нафтове і – 40А (74–78%), рослинне рапсове (20–24%) і пропіленгліколь (до 100%), що можуть збільшити ККД черв'ячних редукторів на 2–6% [7].

Основними технічними перевагами рослинних жирів в зрівнянні з нафтовими маслами є ліпші в'язкі і трибологічні властивості. Ця причина сприяє використанню жирів як мастильних матеріалів, у списку випадків є можливість обмежити застосування хімічно активних присадок, а інколи і взагалі відмовитися

від їх застосування [18]. Але, відомо, що жири мають низьку термоокислювальну стабільність і погані низькотемпературні характеристики іноді покращують шляхом змішування жирів з нафтовими маслами, але при цьому незмінно погіршуються екологічні властивості мастильного матеріалу.

Наведене вище свідчить про те, що в даний час застосування жирів в природному стані (не пройшли спеціальної хімічної обробки або стадії облагороджування) має зменшуватися їх функцією базових мастил замість нафтових або деяких синтетичних. Однак з порівняно невисокою антиокисною і гідравлічною стабільністю застосування рослинних і тваринних жирів обмежується областями короточасних (гоночні автомобілі) або незначних за величиною навантажень (гідравлічні установки), а також процесами змащування, де необхідна певна ступінь розкладу мастильного матеріалу (емульсії для прокатних станів), двигунами і механізмами [6] ОСЗ системи змащення, коли попадання масла в навколишнє середовище проходить після його використання. В останньому випадку переваги використання жирів найбільш очевидні. Так само як змазування двотактних двигунів внутрішнього згорання, ланцюгів і мотопил трелювальних тросів в лісовій промисловості, відкритих редукторів.

Як і в випадку нафтових мастил, рослинні потребують використання присадок. За останні кілька років досягнуто суттєвих успіхів в розробках і виробництві необхідних пакетів присадок [22].

Тому, додавання рослинних олій та тваринних жирів продуктів біологічного походження до складу мастильних матеріалів потрібно вважати досить перспективним. Широке застосування їх у створенні товарних мастил, мастил і присадок до них дозволяє врегулювати як питання покращення надійності роботи вузлів і агрегатів, так і екологічні проблеми. Найбільш прийнятне застосування запропонованих матеріалів є використання їх в якості синергіруючих трибологічно активних основ для антифрикційних протизносних присадок до мастил. [6]

2.4. Перспективи використання рослинних олій для виробництва мастильних матеріалів і технічних рідин

Олійні культури важлива частина сільського господарства багатьох країн обсяг виробництва рослинних масел достатньо впливає на збільшення використання їх в технічних цілях. На даний час, на перший план виходять країни, де потенційні можливості збільшення виробництва далеко не вичерпані. При цьому досить важливо не тільки розширення площ культивування та примноження обсягу виробництва, а й пошук нових сировинних джерел – нових олійних культур[37].

Найбільше значення в технічному відношенні мають мастила походження як більш дешеві і легко відновлювані в зрівнянні з тваринними продуктами. Для отримання лежать до різних ботанічних домами. Відповідне місце в світовому землеробстві посягають такі олійні трав'янисті культури, як льон, соя, арахіс, бавовник, кукурудза, соняшник,. З олійних деревних порід, що дозволяють отримувати рідкі масла, найбільше значення мають маслина і тунговое дерево, певне технічне значення мають також рідкі масла, отримують з насіння сіотського кедр, волоського горіха, мигдалі. Тверді олії (температура плавлення вище 20 °С) отримують з плодів і насіння деяких тропічних деревних рослин (кокосова і олійна пальма, какао, воскове дерево)[11]. Прийнята класифікація олійних культур представлена в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2

Класифікація олійних культур

Трав'янисті культури	Змішані культури	Деревні культури
Соя	Льон	Маслина
Соняшник	Бавовник	Тунговое дерево
Рапс	—	Сибірський кедр
Кукурудза	—	Волоський горіх
Арахіс	—	Мигдаль

рицина	—	кокосова пальма
Рис (висівки)	—	Олійна пальма
—	—	Какао

Класифікація рослинних жирів на рис. 1.1 [20].

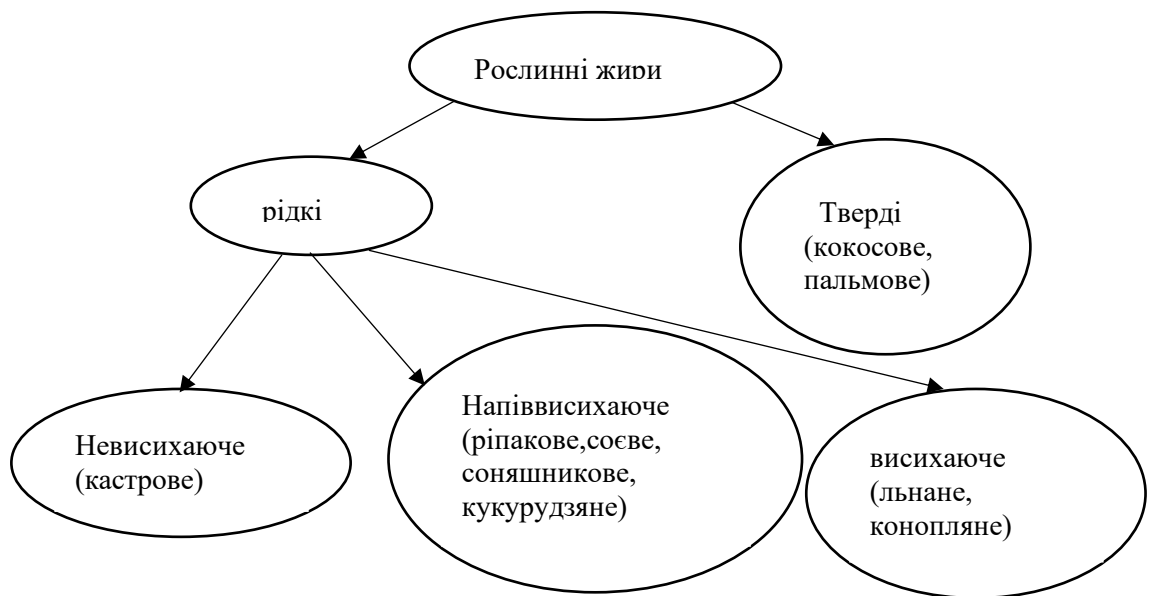


Рис. 11. Класифікація рослинних жирів

Про зміст жирів в насінні і плодах деяких масляних рослин, можна судити по наведеним нижче даним, %:

Насіння

- Бавовнику.....17–29
- рицини (без плодової оболонки)58–70
- льону.....29–48
- рапса.....36–40
- кунжуту35–58

Плоди

- кокосової пальми.....65–72
- оливкового дерева.....23–49
- соняшнику (сім'янки без плодової оболонки)29–65
- конопель..... 30–38

Збільшується частина ріпаку, який підходящий для вирощування в помірних кліматичних зонах. Низька вартість вирощування і висока олійність ріпаку підтримують обсягом його виробництва. Найбільші виробники Індія і Китай, на них припадає близько 40% виробництва. У Німеччині виходить близько 40% ріпакової олії в європейських країнах [1]. Велика кількість расового масла виготовляється в Канаді – 9 – 1 2% світового виробництва. В Україні максимальний обсяг виробництва ріпакової олії склав близько 17 тис. тонн, тобто порту 0,2% від світового обсягу виробництва.

Сімейства молочайних з великим вмістом олеїнової кислоти в олії. Потрібність культивування цих рослин, як соняшник. У свою чергу це потребує вирішення безліч проблем і в першу чергу прогнозування екологічних та токсикологічних наслідків [51]. Майбутнє покаже, чи зможе подібна культивування покращити властивості рослинних масел як перспективним вважається масло як мастильні матеріали. Перспектива вважається масло (точніше – віск, суміш складних етерів високомолекулярних жирних кислот і вищих одноатомних спиртів) рослини хохоби (жожоби), близько 80% країнах Американського континенту. Реальний технічний використання цього масла поки що дуже незначно, незважаючи на численні дослідження[20]. Потрібно значне розширення плантацій жожоби, віск якої зараз в основному використовують в парфумерії

Вміст олії в маслонасінні становить 35–52% в залежності від виду насіння та кліматичних умов: виділення масла здійснюють механічним пресом. Насіння містить токсини і алергени, розчинні воді, але творені в маслі. Незважаючи на це, після детоксикації використовують в судовому та сільському господарстві як добриво. Унікальною властивістю касторової олії є сталість його хімічного складу незалежно від району культури що дозволяє Бюро стандартів США використовувати це мастило в якості абсолютного стандарту в'язкості [10].

2.5. Біокомпоненти, як основна добавка до мастильних матеріалів.

Світовій практиці біокомпоненти знаходять усе більш велике використання у складі автомобільних бензинів. Багато цивілізованих країн світу активно використовують біокомпоненти як добавки до моторних палив та мастильних матеріалів [33].

Додавання біокомпонентів до мастильних матеріалів можуть вирішити низку проблем, такі як:

- Екологічність
- Протизносні властивості
- В'язкість
- Біорозкладання
- Експлуатаційні властивості
- Коксуємість
- Золнічть

Покращує триботехнічні характеристики, до яких включені навантаження зварювання, критичне навантаження, індекс задиру[22].

На мою думку, додавання біокомпонентів до мастильних матеріалів можуть слугувати як альтернатива звичайним мастильним матеріалам.

2.6. Висновки до розділу

В результаті роботи над розділом було розглянуто основні технології одержання мастильних матеріалів, також було розглянуто сировину з якої виготовляють мастильних матеріалів на основі саме олійної сировини[2].

Мастила на основі рослинної олії мають хорошу біорозкладаємість, у випадку витoku такого виду мастильних матеріалів, розкладання проходить на 99% за приблизно 28 днів. При використанні мастильних матеріалів викиди, у вигляді монооксиду вуглецю та часток азоту, в атмосферне повітря скорочуються на 50 % , якщо зрівнювати з традиційним викопним паливом [27]. На жаль, сьогодні майже увесь врожай ріпаку та

соняшнику відправляється на експорт, у зв'язку з тим, що в Україні виробництво мастильних матеріалів є нерентабельним. Рижій на сьогодні є перспективною сировиною для виробництва мастильних матеріалів. Він не вимагає особливих умов для вирощування, не виснажує землю та має низку переваг над ріпаком[31]

РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ ТРИГЛЦЕРИДІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ

3.1. Порівняння фізико-хімічних властивостей мастильних матеріалів з нафтової і рослинної сировини

Альтернативою змащувальним матеріалам на нафтовій основі можуть слугувати масла (жири) рослинного і тваринного походження, біологічні мастильні матеріали (БСМ). Вони нетоксичні, володіють високим (до 100%) біорозкладом і чодовими змащувальними характеристиками [8,10]. Ці продукти і відходи їх переробки можна використовувати для приготування мастильних матеріалів майже всіх видів – олив, пластичних мастил, мастильноохолоджуючих технологічних засобів (МОТЗ), технологічних мастил, а також присадок. Виготовлення тваринних жирів базується на витоплюванні їх з сировинної маси; рослинних олій—на холодному і гарячому пресуванні олієвмісного насіння, екстракції або комбінуванні цих методів. Поновлювальною сировиною для створення мастильних матеріалів слугують рослинні олії та тваринні жири після попереднього очищення — рафінації, продукти їх хімічної переробки — складні ефіри, полімерні і сульфовані з'єднання, а також відходи рафінації — жирові гудрони, дистильовані жирні кислоти. За хімічним складом рослинні олії це тригліцериди — повні складні ефіри гліцерину і вищих одноосновних карбонових кислот, як насичених (пальмітинової, стеаринової), так і ненасичених (лінолевої, олеїнової), які мають різний вплив на тріботехнічні характеристики пар тертя. У оліях завжди є вільні кислоти (а іноді і спирти), мила, фосфатиди, вітаміни, фарбувальні і слизисті речовини[24]. Специфічний склад таких продуктів пояснює їх унікальні характеристики як змащувальних матеріалів. Дивлячись із складу рослинних олій, жирні кислоти працюють як поверхнево-активні речовини (ПАР), їх складні ефіри створюють мастильну плівку на поверхні тертя, жирні спирти виступають в ролі своєрідних розчинників. Очевидно, що в багатьох країнах ведуться роботи по отриманню на базі рослинних олій мастильних матеріалів, присадок і пластичних мастил, найбільш інтенсивно—в США, Англії, ФРН, Австрії. У таблиці 2.2 для порівняння представлені хімотологічні характеристики рослинних і нафтових олив без присадок М-8 і МС-20[29].

таблиці видно, що досліджені рослинні олії, за винятком касторової, дуже близькі по в'язкості, яка знаходиться в межах 7,21 ... 8,62 мм² / с при 100 ° С. Їх індекс в'язкості індекс в'язкості (ІВ) і температура спалаху знаходяться в межах відповідно 151 ... 172 і 224 ... 320°С. В'язкість касторової олії – 19,88 мм² / с при 100°С. Її ІВ і температура спалаху становлять відповідно 90,7 і 296 °С [4]. Ці олії за деякими фізико–хімічними характеристиками відповідають нафтовим, а за індексом в'язкості, температурі спалаху і застигання, за винятком пальмового, значно перевершують їх. (табл. 1.3).

Таблиця 1.3

Фізико–хімічними характеристиками мастильних матеріалів

Олія	Густина при 20 °С	В'язкість при 100 °С,	ІВ	Кислотне число, мгКОН/г	Коксоємність, % (мас)	Температура, °С		Показник заломлення	од. Колір, ЦНТ
						Спалахування	Застигання		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Соняшник–	927,5	7,93	167,0	2,44	0,505	320	–16	1,4754	2,0
Ріпакова	906,1	8,09	155,4	4,64	0,465	224	–3	1,4718	4,0
Оливкова	911,3	8,43	155,4	5,90	0,198	285	–12	1,4710	1,5
Соева	923,7	7,67	166,0	0,03	0,438	318	–12	1,4732	1,0
Пальмова	917,6	8,62	151,0	0,17	0,120	315	130	1,4786	1,5
Касторова	1068,7	19,88	90,7	1,18	0,193	296	–27	1,4796	1,5
Мигдальна	915,8	8,25	158,5	0,76	0,710	260	–29	1,4729	1,5
Виноградна (із насіння)	921,0	7,21	169,7	0,05	–	257	–16	1,4010	2,0
Нафтова М–8	877,8	7,53	89,0	0,015	0,15	203	–15	1,4800	3,0
Нафтова МС–20	897,0	20,50	92,0	0,03	0,270	270	–18	1,5070	7,0

3.

Кислотне число рослинних олій високе. Дослідження виявили, що рослинні олії чудово поєднуються між собою і з нафтовими оливами. Змішуючи високов'язкісну касторову олію з іншими, можна одержувати продукти різної в'язкості. Так, перемішуванням в різних співвідношеннях бавовняної і касторової олій отримані рослинні олії в'язкістю 8, 10, 12, 14, 16 і 18 мм²/с при 100 °С. За триботехнічними властивостями рослинні олії перевищують нафтові. Тому ріпакова олія перевищує за багатьма властивостями такі олії, як оливкова, касторова, соняшникова, кукурудзяна [11].

3.2. Трибологічні властивості технічних олив на базі соняшникової та ріпакової олій

Результати визначення триботехнічних характеристик гідравлічних і трансмісійних ріпакових олій висвітлюють, що ці олії мають такі ж або ліпші «механічні» характеристики, ніж 5 мінеральні, але поступають по стійкості до окислення [4]. Ріпакові олії з присадками еквівалентні мінеральним, але нетоксичні і біорозкладаємі. Велика мастильна здатність рослинних олій дає змогу зменшити застосування хімічних активних присадок, які достатньо збільшують їхні екологічні переваги. Гідролітична нестабільність рослинних олій обумовлена лінійною структурою жирних кислот, які до них входять і беруть участь в створенні молекул (з неміцними зв'язками С–О в ефірних групах). Схожість до гідролізу підвищується з посиленням температури і під роботою каталізаторів. Тригліцериди тваринних і рослинних жирів мають низьку термічну і антиокислювальну стабільність [31]. Перша зумовлена радикалом гліцерілом, друга – ненасиченими радикалами кислот. Окислення і полімеризація, що відбуваються в оліях під дією температури і світла, ведуть до підвищення в'язкості і кислотного числа, потемніння, утворення шламу, лако– і смоловідкладень. Низька стабільність рослинних олій обумовлює необхідність їх більш частих (в порівнянні з нафтовими) контролю і заміни в умовах експлуатації. В основному, природні змазувальні матеріали правильніше за все використовувати в якості базових олив натомість нафтових

або деяких синтетичних, при тому, що основна роль відноситься до рослинних олій, більш дешевим, ніж жири, доступним і легкопоновлювальним.

Найбільш оптимальним варіантом по доступності, вартості та фізико-хімічними характеристиками є ріпакова і соняшникова олії. Сфера технічного застосування рослинних олій продовжує збільшуватися. У більшості випадках першочерговим пунктом, що робить рослинні олії підходящими в якості компонента мастильного матеріалу, є високий вміст в них саме олеїнової кислоти. Найбільші зусилля зараз формуються на одержанні олій з нижчим вмістом лінолевої кислоти (в основному 20%) і далі її зниженні, при одночасному збільшенні вмісту олеїнової кислоти, що підвищує антиокислювальну стабільність [9].

Ріпакова товарна олія, канولا має 60% олеїнової кислоти. Даний рівень може бути підвищений до 65% («середньоолеїнова» олія), 75% («високо-олеїнова») і навіть до 85%. Це дозволяє використовувати такі олії в композиціях для більш жорстких умов експлуатації в трансформаторних, гідравлічних рідинах і моторних оліях. Ріпакова і соняшникова олії в зрівнянні з нафтовою відрізняється добрими в'язкісними і низькотемпературними властивостями і майже не потребують введення в'язкісних присадок типу поліметакрилат. У нафтову ж олію, щоб досягти такого ж індексу в'язкості, потрібно ввести близько 7% в'язкісної присадки. Низькотемпературні властивості добре регулюються введенням депресорів. Дані олії сумісні з матеріалами ущільнень, не поступаються нафтовій по деемульгуючій і деаеруючій здатності, а по схильності до піноутворення, антикорозійним і протизносним властивостям значно його перевершують[5].

Ріпакова і соняшникова олії з деякими добавками можуть утворити новий тип гідравлічної рідини, що надає негорючість, корозійну стійкість і навіть пасивацію металевих поверхонь і інгібування процесів окислення. Як і у випадку нафтових олій, рослинні потребують використання присадок. За останні кілька років досягнуті істотні успіхи в розробці і виробництві відповідних пакетів присадок. У теперішній час на закордонному ринку наявні наступні продукти: пакет антиокислювачів; депресор для рослинних олій та

біодизельного палива; пакет присадок для гідравлічних рідин; загусники для надання необхідного рівня в'язкості по ISO; пакет присадок для гідравлічних рідин при можливому контакті з харчовими продуктами; аналогічний пакет присадок для редукторних олів; пакет присадок для тракторних рідин та інш. Основні триботехнічні властивості рослинних олій наведено у таблиці 1.4 [12].

Таблиця 1.4

Триботехнічними властивостями рослинні олії

Олія	Змащувальні властивості		
	Критерій навантаження,Н	Навантаження зварювання,Н	Індекс задиру
Ріпакова	790	2000	43,5
Арахісова	790	1410	32,0
Соняшникова	790	1580	35,4
Кукурудзяна	790	1410	35,0
Касторова	630	1410	34,7
Оливкова	790	1410	33,1
Нафтова М-8	784	1646	30

3.3. Рослинні мастильні матеріали

Для виоготовлення мастильних матеріалів з цукрового очерету і кукурудзи використовується біохімічна конверсія, а з рослинних мастил - ліпідна конверсія [13].

Ці процеси і одержувані в результаті мастильних матеріали будуть розглянуті більш детально в відповідному розділі роботи.

Всі зразки олій також ще очищували виморожуванням та азеатропною відгонкою води.

Для отримання АЕЖК використовували: *n*-пропанол, метанол, етанол, *n*-пентанол, *n*-бутанол та *n*-гексанол, які перед чим висушували на молекулярних

ситах 3А з підведенням масової частки основної речовини до ~99,9 %. Сульфуровування проводили з застосуванням осадженого сульфуру, в якому масова частка S була 99,9 %. Товарний бензоїл пероксид (БП) – білий порошок з масовою часткою основної речовини 75 %, перед синтезом перекристалізували з діетилового етеру. Гідроксиди калію і натрію, *n*-толуолсульфонової кислоти, індустриальні оливи I-20А та I-40А, як й інші допоміжні реагенти для синтезу і утворення практично важливих композиційних систем, використовували марки «хч» або гатунку визначеного технічними умовами.

Виходи і будову синтезованих речовин досліджували способами газорідної хроматографії, елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, ДСК та ЯМР. Виходи АЕЖК доводили газохроматографічним методом за DIN EN14103 на приладі Agilent 7890А з полум'яно-іонізаційним детектором, а сульфанів за матеріальним балансом перебігу реакцій, судячи з даних елементного аналізу. ІЧ-спектри записували у тонкій плівці на спектрометрі Bruker Vertex-70. ЯМР-спектри записували на приладі Bruker AVANCE DRX-500 (400 МГц) із використанням дейтерованого диметилсульфоксиду чи дейтерованого хлороформу і внутрішнього стандарту – тетраметилсилану. Твердофазові перетворення синтезованих продуктів реєстрували способами ДСК або ДСК з модульованим тепловим потоком на калориметрі Q2000 TA в діапазоні температур від –90 до 30 °С та швидкості нагрівання 2 і 5 °С/хв.

Фізико-хімічні та фізичні властивості вихідних реагентів і полісульфанів доводили стандартними способами. Трибологічні характеристики розроблених мастильних матеріалів досліджували на чотирьохкульковій машині тертя (ГОСТ 9490-90), антиокиснювальні – визначенням кислотних чисел до і після витримання зразків за температури 120 °С протягом 10 год (ГОСТ 5734), корозію сталі – за ГОСТ 9.080, механічну стабільність – модифікованим способом ASTM D 1831 [47].

В першу чергу проведена серія модельних синтезів олеохімічних сульфанів шляхом естерифікації олеїнової кислоти етанолом, з використанням *n*-толуолсульфонової кислоти як каталізатора, і потім сульфуровуванням

етилолеату (ЕО) елементним сульфуром за мольного співвідношення ЕО : S = 1 : 0,5 (1, 4), температури 159 °С або 190 °С і тривалості 3-120 хв. Процес сульфуровання контролювали дослідженням розчинності продукту в ацетоні й осадженням сульфуру з цього розчинника (сульфур, порівняно до продукту, є малорозчинним у ацетоні й швидко осаджується з розчину кімнатної температури). Після повної конверсії сульфуру реакційну систему продували нітрогеном протягом 30 хв і центрифугували 20 хв для видалення реакційного сірководню і твердих побічних продуктів.

Зіставлення результатів синтезу, зведених в табл. 1, описує, що підвищення масової частки сульфуру призводить до збільшення тривалості перебігу й зниження виходу продуктів реакції. За прибирання надлишку сульфуру спостерігається виділення сірководню, а продукт, що утворився, є нестабільним і після центрифугування з нього з'являються біло-жовті кристали сульфуру. Збільшення тривалості перебігу позитивно впливає на вихід сульфанив, а підвищення температури – негативно, оскільки за 190 °С представляється достатнє виділення сірководню, хоча реакція при цьому проходить майже миттєво[14].

Таблиця 1

Умови та результати синтезу оранічних сульфанив з етилолеату

№ п/ п	Мольне співвідношення вихідних реагентів		Умови сульфуровання		Результати синтезу		
	Е О	S	Температура, °С	Тривалість, хв	nS в ОС, %	Вихід, %	В'язкість, мм ² /с (40 °С)
1	1	0,5	160	20	4,9	100	9,8

		5					
2	1	1	160	30	9,0	96	15, 1
3	1	1	160	12 0	9,2	98	18, 9
4	1	1	190	5	7,9	84	10, 5
5	1	4	160	80	22,1	76	35, 6

nS – масова частка сульфуру в ОС

Після проведення модельних реакцій робота була акцентована на хімічне перетворення ліпідів у ОС. Для цього досліджували двохстадійну трансформацію олій чи курячого жиру – алкоголізом та іншим сульфуванням елементним сульфуром за схемою 1[19].

Вміст АЕЖК у верхній фазі складав 90, 93, 85,88, 89, 87 мас. частки % (відносно вихідної олії чи жиру) для метилових (МЕЖК), етилових (ЕЕЖК), *n*-пропілових (ПрЕЖК), *n*-бутилових (БЕЖК), *n*-пентилових (ПенЕЖК) та *n*-гексилових (ГЕЖК) естерів жирних кислот, відповідно. Для отримання очищеного продукту АЕЖК відганяли з естерної фази під тиском 0,67-2,67 кПа

Проводили сульфування естерів кислот олій чи курячого жиру елементним сульфуром на другому етапі. Масова частка останнього відносно реакційної системи межувалась в межах 5-50 %. Для здійснення синтезу в реактор завантажували реагенти та поетапно нагрівали суміш у дві стадії: впродовж 10-20 хв за температури 130-150 °С і 15-45 хв за 165-170 °С[6]. Перша стадія нагрівання за 130-150 °С потрібна для ухилення виділення сірководню – побічного продукту реакції, тому що швидке нагрівання системи приводить до інтенсивного виділення цього токсичного газу і у висновку пониження виходів сульфанив. До повного завершення процесу суміш утримували за встановленої відповідної температури другого етапу нагрівання (165-170 °С) ще протягом 10-15 хв. Після здійснення реакції всі

продукти продували нітрогеном протягом 30 хв з метою уникнення реакційного сірководню та центрифугували за 6000 об/хв. протягом 20 хв для видалення залишкового сульфуру. У висновку синтезів одержували сульфуровані АЕЖК (*n*S-АЕЖК) з масовою часткою хімічно зв'язаного сульфуру 5,0-45,7 %. Необхідно відмітити, що залишки сульфуру чи виділення сірководню були знайдені лише для зразків з масовою часткою сульфуру більше 30 %. Тобто перебіг кондиціонування для основної серії синтезів може бути виключений, що досить полегшує технологію перебігу, уникаючи утворення побічних продуктів (фактис, сірководень)[1]. Співвідношення вихідних реагентів, умови та результати синтезів олеохімічних сульфанив на основі АЕЖК олій чи курячого жиру, і для порівняння ОС ріпакової олії, зведені в табл. 2.

Таблиця 2

Співвідношення вихідних реагентів, умови та результати синтезу ОС

№ п/п	Реагенти, мас. частка %		Умови сульфурування		Результати синтезу		
	Олія чи АЕЖК	S, %	Температур а, °C	Тривалість ,хв	<i>n</i> S в ОС, %	Вихі д, %	В'язкіс ть, мм ² /с (40 °C)
1	РО – 90	10	160–175 180–200	30 85	7,4	93	86,8
2	МЕЖК(РО) – 90	10	130–150 165–170	20 20	9,9	99	13,9
3	ЕЕЖК(РО) – 90	10	130–150 165–170	20 20	9,9	99	14,3
4	ПрЕЖК(РО) – 90	10	130–150 165–170	20 20	9,8	98	14,9

5	БЕЖК(РО) – 90	10	130–150 165–170	20 20	9,8	98	15,0
6	ПенЕЖК(РО)– 90	10	130–150 165–170	20 20	9,8	98	16,7
7	ГЕЖК(РО) – 90	10	130–150 165–170	20 20	9,7	97	18,6
8	ЕЕЖК(СО) – 90	10	130–150 165–170	10 20	9,7	97	12,1
9	ЕЕЖК(ЕРО) – 90	10	130–150 165–170	20 20	9,9	99	14,5 6
10	ЕЕЖК(ГО) – 90	10	130–150 165–170	20 20	9,7	97	12,9
11	ЕЕЖК(КЖ) – 90	10	130–150 165–170	20 30	9,1	91	14,5 6
12	ЕЕЖК(РО) – 95	5	130–150 165–170	10 15	5,0	100	8,5
13	ЕЕЖК(РО) – 85	15	130–150 165–170	20 20	14,9	99	39,3
14	ЕЕЖК(РО) – 80	20	130–150 165–170	20 30	19,8	98	55,9
15	ЕЕЖК(РО) – 70	30	130–150 165–170	20 35	29,1	97	93,9
16	ЕЕЖК(РО) – 60	40	130–150 165–170	20 40	38,4	96	158, 5
17	ЕЕЖК(РО) – 50	50	130–150 165–170	20 65	45,7	91	281, 8

З наведених прикладів очевидно, що умови синтезу і виходи полісульфанів достатньо залежать від вихідної сировини. До прикладу,

сульфування тригліцеридів ріпакової олії (табл. 2, зразок 1) потребує жорсткіших умов і, у висновку, доводить до зниження виходу і створення побічних продуктів реакції порівняно з сульфуванням естерів жирних кислот і низькомолекулярних спиртів. Це здійснено високою в'язкістю реакційної суміші і в результаті, пониженням швидкості переносу реагентів в межах реакційної системи. Під час здійснення перебігу можна спостерігати виділення сірководню, а на стадії очищення продукту виявлено залишки чорного осаду, нерозчинного у більшості органічних розчинників. З іншої сторони, на тривалість перебігу і виходи впливає жирнокислотний склад вихідної сировини. Тобто, для естерів соняшnikової олії (зразок 8) з високим вмістом поліненасичених лінолевої та ліноленової кислот, тривалість процесу досить менша, ніж для естерів курячого жиру (зразок 11), в жирнокислотному складі якого перевищують мононенасичені та насичені кислоти. Тому, виходи полісульфанів з естерів курячого жиру знижуються. Доцільним за своїм складом виявилися естери ріпакової олії з великим вмістом олеїнової кислоти (86 мас. частки %). Доведено, що з збільшенням концентрації сульфуру продовжується дія процесу і виходи зменшуються [55]. До прикладу, при додаванні масової частки сульфуру 5 % (від загальної реакційної маси), дія складає 25 хв за кількісного виходу, а за 50 % сульфуру – 85 хв. за виходу 91 %. Такі ж самі закономірності встановлювалися в перебігу синтезу сульфурованих естерів ВЖК усіх спиртів від метилового до гексилового, хоча виходи сульфанів дещо знижувалися із зростанням довжини алкільного ланцюгу спирту, що зв'язано із підвищенням в'язкості естерів й аналогічно, зниженням швидкості переносу сульфуру в реакційній системі.

Підсумовуючи результати синтезів, можна визначити, що розроблений метод є ефективним (основна серія синтезів характеризується практично кількісними виходами й не потребує залучення каталізаторів), екологічним (синтез базується на використанні екологічно безпечних реагентів й не супроводжується виділенням токсичних побічних продуктів) та енергозощадливим (технологія не потребує залучення устаткування для роботи під тиском за високої чи від'ємної температури та додаткових стадій

кондиціонування продуктів) у зрівнянні з відомими промисловими способами сульфурування[35].

Наступний етап досліджень було націлено на пошук активаторів сульфурування АЕЖК.

Відповідним активатором виявився цинк дибутилдитіокарбамат (зразки 6-8), який надає високі виходи за пом'якшених умов процесу реакції сульфурування естерів. Нарешті, не зважаючи на описаний вище незадовільний вплив цинк оксиду на перебіг реакції сульфурування естерів, суміші ZnO з цинк дибутилдитіокарбаматом (зразок 9) чи стеариновою кислотою (зразок 10) виявилися ефективними промоторами, за додавання яких тривалість другої стадії сульфурування за 151-155 °С зменшується у дварази, а виходи ОС досягають 96-97 %[42].

Таблиця 3

Вплив активаторів на перебіг сульфурування естерів жирних кислот

№ п/п	Реагенти, мас. ч. %		Активатор		Умови сульфурування		Результати синтезу	
	ЕЕЖ К РО	S	Формула	Масова частка, %	Температура, °С	Тривалість, хв	nS, %	Вихід, %
1	90	10	ZnO	2,0	130–150	20	9,6	96,0
					160–165	25		
					166–180	20		
2	90	10	[(C ₄ H ₉ OC(S)S) ₂ Zn]	2,0	130–150	20	9,5	95,0
					160–165	20		
					166–180	10		
3	90	10	[(C ₄ H ₉ OC(S)S) ₂ Zn]	5,0	130–150	20	9,3	93,0
					160–165	20		

			n		166–180	25		
4	90	10	(NH ₂) ₂ CNH	2,0	130–150 151–160	20 15	10, 0	100
5	90	10	ПГМГ	2,0	130–150 151–160	20 20	9,2	92,0
6	90	10	[(C ₄ H ₉) ₂ NC(S)S] ₂ Zn	2,0	130–150 151-155	20 15	9,7	97,0
7	90	10	[(C ₄ H ₉) ₂ NC(S)S] ₂ Zn	5,0	130–150 151–155	20 20	9,4	94,0
8	70	30	[(C ₄ H ₉) ₂ NC(S)S] ₂ Zn	2,0	130–150 151–155	20 30	28, 5	95,0
9	90	10	[(C ₄ H ₉) ₂ NC(S)S] ₂ Zn ZnO	1, 5 0, 5	130–150 151–155	20 10	9,6	96,0
1 0	90	10	C ₁₇ H ₃₅ C(O)OH ZnO	1, 5 0, 5	130–150 151–155	20 10	9,7	97,0

[(C₄H₉OC(S)S)₂Zn – цинк бутилксантогенат; ПГМГ – полігексаметиленгуанідин; [(C₄H₉)₂NC(S)S]₂Zn – цинк дибутилдитіокарбамат; C₁₇H₃₅C(O)OH – стеаринова кислота

Оцінивши результати синтезів в основному, можна підсумувати, що основними недоліком апробованих активаторів сульфування ЕЕЖК ріпакової олії (крім гуанідинів) є створення сірководню та неможливість їх відновлення – виділений і регенований цинк дибутилдитіокарбамат не давав активаційного ефекту в наступному синтезі. Першочерговою причиною цього є те, що за процесу сульфування цинк дибутилдитіокарбамат частково розкладається до цинк сульфід та дибутилдитіокарбамінової кислоти з

одночасним виділенням сірководню[9].

Для створення продуктів з потенційно поліпшеними характеристиками було синтезовано композиції сульфанив з естерів та лінійних α -олефінів, нонілфенолів чи цинк динонілфенілдитіофосфатів. Наступним напрямком модифікування був перебіг комплексної вулканізації АЕЖК бензоїл пероксидом (1-10 мас. частка % від маси реакційної системи) та елементним сульфуром. Встановлено, що із збільшенням концентрації БП виходи підвищуються до майже кількісних, що, очевидно, є наслідком активації сульфуром та утворення нових реакційних центрів – ароматичних кілець. Одночасно на стадії кондиціонування ОС не знайдено виділення сірководню або інших побічних продуктів, що свідчить про перспективність цього способу отримання сульфуровмісних додатків.

Значну роль в роботі присвячено дослідженню будови та механізмів утворення ОС. Модельними синтезами доведено, що сульфурованню елементним сульфуром проходить в цілому за подвійними зв'язками та алільними гідрогенами біля них. В ІЧ- спектрах сульфурованого ЕО (рис. 1) інтенсивність смуги, властивий валентним коливанням подвійних зв'язків $=\text{CH}$ за 3010 см^{-1} , із підвищенням концентрації сульфуром знижується. Але з'являються смуги поглинання в області $550\text{-}450\text{ см}^{-1}$, які відповідають валентним коливанням $\nu\text{ S-S}$ зв'язків. Подібна картина встановлюється у спектрах ^1H ЯМР – мультиплет в області $5,45\text{-}5,25\text{ м.ч.}$, властивий для протонів гідрогену ($=\text{CH}$) біля подвійних зв'язків, з збільшенням вмісту сульфуром зникає. Але, в ІЧ-спектрах ОС, що містять 4,9 і 9,0 % сульфуром (табл. 1, зразки 1, 2) з'являються і смуги за 986 см^{-1} , властиві діалкілалкенам у *транс*-формі (поза площинні деформаційні коливання $=\text{CH}$), а в ЕО-22,1S – смуга в області 800 см^{-1} , яка відповідає тризаміщеним алкенам (поза площинні деформаційні коливання $\delta\text{ =CH}$) [38]. Ізомеризація подвійних зв'язків з *цис*-форми, яка характерна природним ліпідам, у *транс*-форму правдивіше підсумовує появу радикалів сульфуром. Досить також підкреслити, що смуга для *транс*-діалкілалкенів проявляється за 965 см^{-1} . Зміщення останньої в бік високих частот показує на заміщення гідрогену біля α -атома карбону чи на

появу спряжених систем.

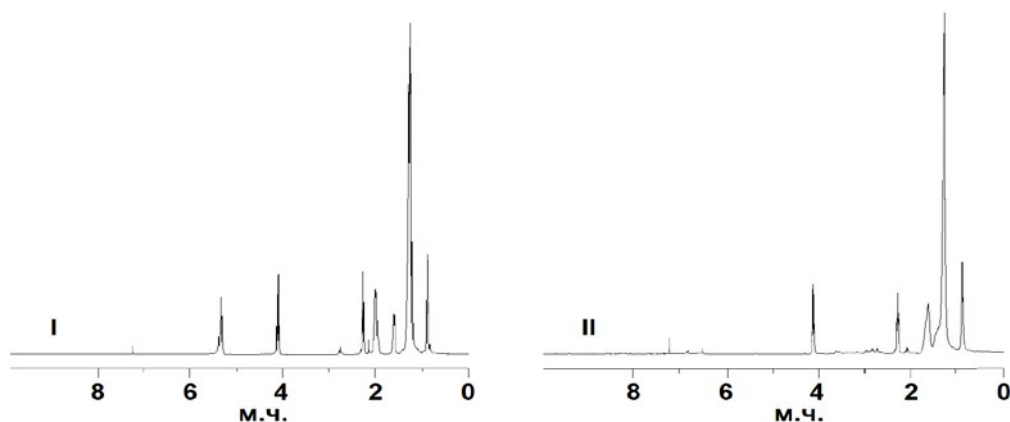
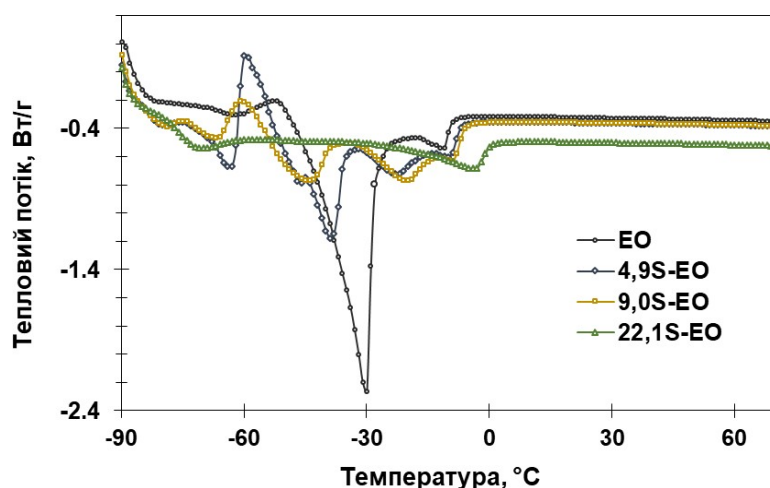


Рис. 1. ІЧ-спектри ЕО (I) та *n*S-ЕО (II): 1 – 4,9S-ЕО; 2 – 9,0S-ЕО; 3 – 22,1S-ЕО

Рис. 2. ¹H ЯМР-спектри ЕО (I) та 22,1S-ЕО (II).

На зшивання естерів з підвищенням концентрації сульфуру вказує збільшення інтенсивності смуг δ_s CH₃ (симетричні деформаційні, 1375-1355 см⁻¹), γ CH₃ (скелетні, 1250-1245 см⁻¹), γ CH₂ (скелентні, 1070-1065 см⁻¹), C–H (площинні деформаційні, 1310-1295 см⁻¹), ν C=O (валентні, 1740 см⁻¹), ν C–O



(валентні, 1175, 1115 см⁻¹) і $\nu_{ас}$ C–O (асиметричні валентні, 1025 см⁻¹). Таке припущення важливе, але недостатньо переконливе, оскільки відмічена тенденція може вказувати і на наявність електронегативних замісників у структурі алкільних ланцюгів. Тому, методом ДСК додатково досліджено низькотемпературні перетворення в структурі сульфанив (рис. 3).

Рис. 3. Температурна залежність теплового потоку ЕО та його сульфуровмісних похідних

Перетворення з'являються менше, що показує на зменшення кількості незв'язаних довгих вуглеводневих ланцюгів, можливих складати упорядковані ділянки. Одночасно залишаються і вільні молекули, можливі до конформаційної впорядкованості, що властиве ендотерми плавлення за $-44\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ та $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для 22,1S-ЕО структура відноситься вже зшитою неупорядкованому стану, що зображено на кривій ДСК відсутністю ендотерм плавлення та зникненням твердофазових переходів після склування [11]. При цьому, з збільшенням вмісту зв'язаного сульфуру температура склування підвищується, що напевно виникло зростанням кількості й довжини полісульфанових ланцюгів й появленням неупорядкованих структур з більшим вільним об'ємом між молекулами ОС. Якщо для ЕО початок склування констактується за $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$, то для 22,1S-ЕО ця величина доходить вже величини $-79\text{ }^{\circ}\text{C}$. Такі перетворення в структурі продовжуються значним підвищенням в'язкості *n*S-ЕО зі збільшенням масової частки зв'язаного сульфуру в кінцевому продукті (табл. 1).

За спостереженнями впливу тривалості (30-120 хв) та зміни температури перебігу ($159-190\text{ }^{\circ}\text{C}$) на прикладі 9S-ЕО досліджено, що з підвищенням часу процесу реакції інтенсивність смуг в області $550-450\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{ S-S}$) підвищенням. Це виникло з утворенням полісульфанових ланцюгів та зшиванням молекул, що корелюється із симбатним зростанням в'язкості продуктів. Збільшення температури сульфурування, протилежне, призводить до обриву полісульфанових ланцюгів, на що показує пониженням інтенсивності валентних коливань $\nu\text{ S-S}$. При цьому інтенсивність смуги 800 cm^{-1} , яка відповідає тризаміщеним алкенам, зростає, а смуга біля 986 cm^{-1} , що характерна для двох алкільних замісників біля подвійного зв'язку, зменшується. Це може бути висновком обриву полісульфанових ланцюгів з наступною внутрішньомолекулярною циклізацією. За даними елементного аналізу з підвищенням температури реакції масова частка сульфуру в ОС знижується, що вказує на перебіг елімінування, яке супроводжується

виділенням сірководню за температури 190 °С[8].

ІЧ- спектри сульфанив, одержаних з активаторами сульфування, утврджують, що гуанідини реагують з естерами з утворенням амідів, що реєструється появою смуг валентних коливань карбонільних груп амідів $\nu_{\text{C=O}}$ за 1650 та 1550 cm^{-1} . Використання інших активаторів, або додавання α -олефінів, нонілфенолів чи цинк динонілфенілдитіофосфатів суттєво не впливає на будову сульфурованих естерів. Проте перебіг комплексної вулканізації бензоїл пероксидом та елементним сульфуром змінює будову кінцевих продуктів. Як і у випадку безпосереднього сульфування естерів, в ІЧ-спектрах продуктів АЕЖК вулканізованих БП та сульфуром ($m\text{БП}-n\text{S}$ -АЕЖК, де m – масова частка БП, n – масова частка S), які зображені на рис. 4, можна побачити, що смуга $\nu_{\text{=CH}}$ (валентні коливання, 3010 cm^{-1}), притаманна подвійним зв'язкам вихідних естерів, зникає після вулканізації БП і елементним сульфуром, а коливання, властиві $\nu_{\text{S-S}}$ (550-450 cm^{-1}) полісульфановим зв'язкам, з'являються. Концентрації БП спостерігається низка характеристичних смуг, які вказують на зшивання естерів, про що вже йшлося вище[13].

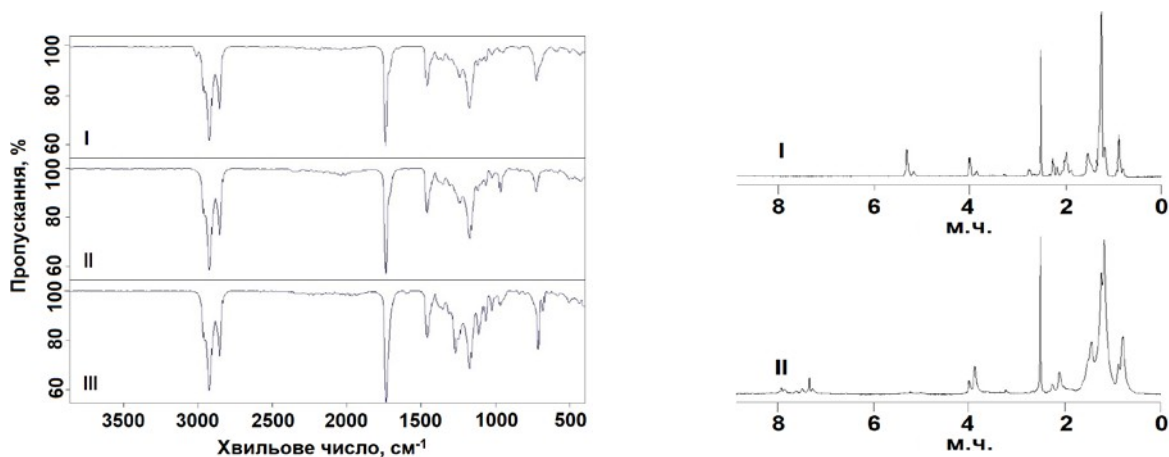


Рис. 4. ІЧ-спектри БЕЖК (I),
10БП-9,7S-БЕЖК (II), 10БП-9,9S-БЕЖК (III)

Рис. 5. ^1H ЯМР спектри БЕЖК (I) і 10БП-9,9S-БЕЖК (II)

Відмічені закономірності утврджуються і спектрами ^1H ЯМР, представленими на рис. 5. Також встановлено, що мультиплет властивий

для протонів біля подвійних зв'язків за 5,45-5,25 м.ч. (м, $\text{CH}=\text{CH}$) знижується із підвищенням концентрації БП і потім зникає для продукту, одержаного за масової частки БП 10 %. Проте, утворюються множина піків в області 8,20-7,00 м.ч. (м, CH_{Ar}), які характерні для ароматичних та гетероароматичних похідних. Дещо знижуються і смуги в області 2,25-2,00 м.ч. (м, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$), що констатує про заміщення алільних гідрогенів. Підтвердженням зростання молярної маси і відповідно зшивання естерів за підвищення концентрації БП, є суттєве збільшення площі піків, властивих для метильних та метиленових груп як алкільних ланцюгів ВЖК, так і бутильних груп естерів в області 1,75-0,50 м.ч.

В літературі написано про декілька гіпотез щодо механізму сульфуровання ненасичених сполук елементарним сульфуром. Але не існує переконливого експериментального підтвердження, що, в першу чергу, зв'язано із низькою селективністю перетворення частинок сульфуру в розплаві та недосконалістю аналітичних методів реєстрації утворених частинок. З іншого боку, досі не обґрунтовано теоретичні засади процесу сульфуровання[41]. Експериментально з'ясовані деталі будови олеохімічних сульфанив та виявлені закономірності перебігу сульфуровання дозволяють висунути власні міркування щодо механізму перебігу цієї комплексної реакції. Для їхнього підтвердження використано квантовохімічні методи.

Для встановлення відповідної природи механізму цього процесу в першу чергу було досліджено продукти гомолізу та гетеролізу циклічного сульфуру S_8 у аліциклічні частинки октасульфуру у синглетному та триплетному станах (цвіттер-іони та дирадикали S_8 , відповідно), що продемонстровано на рис. 6. Досліджено, що цвіттер-іонний стан є стабільнішим (ентальпія активації $\Delta E = 78,45$ кДж/моль) а, відповідно, гетероліз за полярним механізмом – ймовірнішим. Подальші дослідження перетворення октасульфуру та інших реакційних частинок також продемонстрували можливість утворення дирадикалу дисульфуру, наприклад, за розкладання циклу S_{10} ($\Delta E = 51,43$ кДж/моль), або рекомбінації циклів S_6 та S_{12} ($\Delta E = 5,30$ кДж/моль). Це свідчить, що деякі реакції можуть все ж таки відбуватися і за вільно-радикальним

механізмом [39].

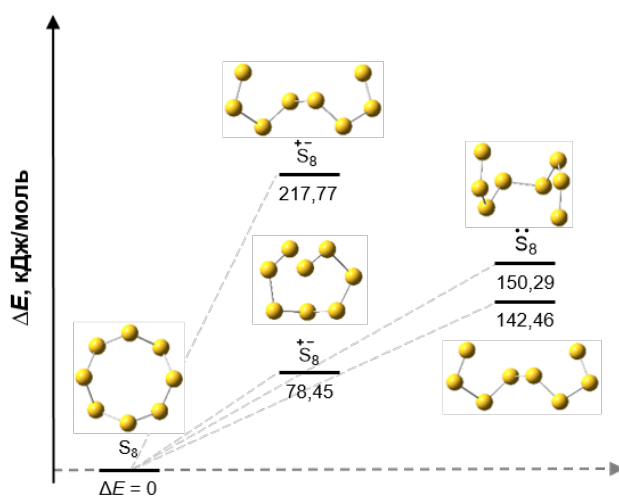
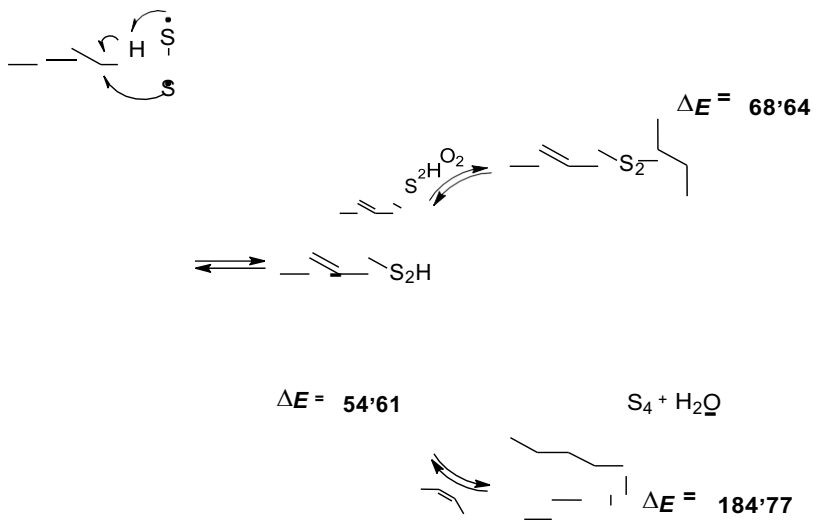


Рис. 6. Енергетична діаграма перетворення октасульфуру у радикальні чи іонні інтермедіати

Встановлюючи, що перебіг сульфурування за своєю природою гетерогенний, теоретично, можна побачити, що будь-яка з активних частинок з розплаву сульфуру може реагувати за ненасиченими центрами алкенів. Але, з обрахованих даних досліджено, що перетворення S_8 в інші форми є енергозатратним перебігом, а тому лівова частка сульфуру залишається у формі восьмичленного циклу. Для утвердження можливості взаємодії циклічного октасульфуру з *цис*-2-бутеном за подвійними зв'язками або за алільними гідрогенами досліджено ряд розрахунків модельних реакцій, які показали, що серед можливих перетворень з формуванням алкілполісульфанів або алкілгідрополісульфанів [43].

Запропоновано також шляхи подальшого утворення полісульфанів, що пояснюється з'єднанням гідрополісульфанів до алкенів (аналогічно до тіоленового приєднання), або за участі молекулярного кисню (наприклад, з повітря), як продемонстровано на схемі 1. Останній процес описується значною негативною енергією і пояснюється експериментально виявлене утворення води за процесу сульфурування.



Можливе з'єднання сульфурів за подвійними зв'язками з створенням циклічних полісульфанів і утворення лінійних діалкенілолісульфанів – продуктів заміщення алільних гідрогенів радикалами дисульфурів та наступним окисненням – добре висвітлює процес за масової частки сульфурів до 10 %. Але, за вищих концентрацій S проходить зшивання алкенів подібно до процесів вулканізації каучуку. Для таких високомолекулярних сполук провести обчислення, використовуючи високі рівні теорії, дуже складно. Висунуті припущення зводяться до зшивання через розкладання тіранів – одних з малостабільних продуктів перетворення аддуктів *цис*-2-бутену з октасульфуром (схема 2), оскільки добре відомо, що тірани олігомеризуються до високомолекулярних продуктів, особливо, за підвищеної температури [4]. З іншого боку, можливе подальше заміщення алільних гідрогенів, або приєднання з міграцією подвійних зв'язків діалкенілолісульфанів та наступне окиснення високомолекулярних гідрополісульфанів молекулярним киснем у циклічні та лінійні полісульфани зумовлюють утворення токсичних сполук у присутності інших речовин. Вони нелеткі, не схильні до гідролізу, полімеризації та окиснення. Згідно з ГОСТ 12.1.044-89, отримані продукти відносяться до групи термостійких горючих рідин – температура спалаху у відкритому тиглі складає 265-270 °С; температура займання – 319-323 °С. Нарешті, синтезовані полісульфани добре розчиняються і змішуються з багатьма відомими мінеральними оливами, мастильними композиціями і функціональними присадками до них. Це дозволило провести випробування їх як додатків до мастильних матеріалів [23].

3.4. Об'єкт та методи досліджень мастильних матеріалів на основі пальмоядрової олії

Найчастіше занепокоєння про навколишнє середовище проявляється споживачем у зв'язку з безпосередньо наслідками використання певного товару, через що не враховуються закладені в цей самий товар впливу на навколишнє середовище.

Для забезпечення більш повного розуміння впливу на навколишнє середовище і наслідків використання того чи іншого товару, наприклад, мастил, слід проводити аналіз всього життєвого циклу продукту. Такий підхід носить назву оцінка життєвого циклу (LCA, «Life Cycle Assessment») [30].

Оцінка життєвого циклу - збір інформації, зіставлення і оцінка вхідних потоків, вихідних потоків, а також можливих впливів на навколишнє середовище на всьому протязі життєвого циклу продукції [31].

Таким чином, оцінка життєвого циклу мастил включає в себе відомості про вплив вирощування сировини, процесів його переробки, транспортування до кінцевого споживача і виділяються інвентаризацію викидів забруднюючих речовин в процесі використання.

Згідно ДСТУ ISO 14040-2010, оцінка життєвого циклу включає в себе такі стадії, як визначення мети і області застосування та аналізування інвентаризації, оцінка впливів і інтерпретація.

Виготовлення мастильних матеріалів з олійної сировини є перспективним напрямком у розвитку альтернативної енергетики. З ціллю масштабування сировинного ринку мастил було проаналізовано пальмоядрову олію.

У таблиці 3.3 [26] висвітлено порівняльні властивості фізико-хімічних характеристик етилових естерів на основі пальмоядрової,

ріпакової та рижієвої олій. Вимірювання густини та в'язкості відбувалися за температури 20 °С.

Порівняльна таблиця основних фізико-хімічних властивостей етилових естерів на основі пальмоядрової, ріпакової та рижієвої олій

Етиловий естер	В'язкість, сСт	Густина, кг/м ³	Температура кристалізації, °С	Температура спалаху, °С
Пальмоядрової Олії	4,55	860,14	-13	110
Ріпакової олії	7,27	752,5	-18	40,27
Рижієва олії	6,42	871,64	-18,5	39,84

Оцінюючи дані таблиці 3.3 бачимо, що в'язкість етилового естеру пальмоядрової олії має найменше значення, в зрівнянні з іншими. Даний результат є позитивним, тому в'язкість впливає на подальшу повноту згорання вуглецю [36].

Дослідивши показники густини можна спостерігати, що кращий показник має етиловий естер ріпакової олії, його значення подібне до традиційного палива. Густина є важливим показником при аналізі. Найгірший показник 860,14 кг/м³ має етиловий естер пальмоядрової олії, що свідчить про передбачено низьку швидкість утворення мастильних матеріалів.

Краще значення температури кристалізації $-18,5$ °С показав етиловий естер рижієвої олії, але воно не дуже різнилося від показника етилового естера ріпакової олії. Одержані дані свідчать про неможливість використання даних компонентів у зимовий період без вмісту відповідних присадок, для зниження температури кристалізації [3].

Показник температури спалаху етилових естерів ріпакової та

рижієвої олій мають майже схожі значення, водночас як температура спалаху етилового естеру пальмоядрової олії має навпаки протилежне значення. Висока температура спалаху пояснює про безпечність етилового естеру пальмоядрової олії в порівнянні з іншими естерами.

Як зазначалося раніше, метою дипломної роботи є порівняння модифікованих мастильних матеріалів із наявними. Для цього було потрібно провести ряд експериментів, результати яких наведені нижче.

Для проведення експерименту побрібно було для початку підготувати проби сумішей альтернативних мастил, характеристики яких безпосередньо визначалися. Для цього було взято сім попередньо очищених ємності у які було розміщено суміші мастил. Вони склалися з мастильних матеріалів РТ та біокомпонента – етиловий ефір пальмоядрової олії (рис. 3.3) [53].

Суміші мастил змішувалися у відповідних відсоткових співвідношеннях, а саме: 1 проба – 90% РТ + 10% біокомпонент;

2 проба – 80% РТ + 20% біокомпонент;

3 проба – 100% біокомпонент;

4 проба – 100% РТ.



Рис. 3.3 проби мастил з різним відсотковим вмістом біокомпоненту

Густина – це фізична величина, що дорівнює відношенню маси

речовини до її об'єму. Даний показник є одним з основних показників що входять до паспорту якості мастил. Вимірюється у $\text{кг}/\text{см}^3$. Значення для мастильних матеріалів мають знаходитись у межах $790 - 970 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Значення густини залежить від фракційного складу мастильних матеріалів, так велике значення густини, свідчить про наявність у мастильних матеріалів тяжких вуглеводнів. Вони погіршують швидкість утворення суміші, що призводить до погіршення роботи двигуна, підвищує нагароутворення та підвищує споживання мастил.

Густину визначають за допомогою приладів: ареометрів або пікнометрів та гідростатичних ваг. Ареометри та гідростатичні ваги дають можливість визначенню густини нафтопродуктів зі значенням в'язкості, яке не перевищує $200 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 50°C .

Найбільш вживаним є метод визначення густини за допомогою ареометрів.

Випробування проводять за ГОСТ 3900 [29].

Проведення експерименту.

До чистого та сухого мірного циліндру додають 100 мл мастил,

Обережно не торкаючись стінок циліндра опустити сухий та чистий ареометр, тримаючи за верхній кінець ареометра. Запам'ятати результат по верхньому краю меніска на ареометрі [30].

У результаті проведення даного вимірювання було отримано такі значення густини, при температура 10 °С:

$$\rho (100\% \text{ PT})=800 \text{ г/см}^3;$$

$$\rho (90\% \text{ PT} + 10\% \text{ біокомпонент}) = 806 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho (80\% \text{ PT} + 20\% \text{ біокомпонент})= 813 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho (70\% \text{ PT} + 30\% \text{ біокомпонент})= 820 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho (60\% \text{ PT} + 40\% \text{ біокомпонент})= 826 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho (50\% \text{ PT} + 50\% \text{ біокомпонент})= 834 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho (100\% \text{ біокомпонент})= 867 \text{ г/см}^3.$$

Визначення густини мастильних матеріалів необхідно проводити за температури 20 °С. У випадку відхилення значення температури застосовують формулу (3.1).

$$\rho_{20} = \rho + \gamma(t - 20), \quad (3.1)$$

Де ρ – густина мастильних матеріалів, t – температура мастильних матеріалів, γ – температурна поправка. Значення температурної поправки знаходимо з рис. 3.4.

Густина, ρ , кг/м ³	Температурна поправка, γ , кг (м ³ ·°С)	Густина, ρ , кг/м ³	Температурна поправка, γ , кг (м ³ ·°С)
690—699	0,910	850—859	0,699
700—709	0,897	860—869	0,686
710—719	0,884	870—879	0,673
720—729	0,870	880—889	0,660
730—739	0,857	890—899	0,647
740—749	0,844	900—909	0,633
750—759	0,831	910—919	0,620
760—769	0,818	920—929	0,607
770—779	0,805	930—939	0,594
780—789	0,792	940—949	0,581
790—799	0,778	950—959	0,567
800—809	0,765	960—969	0,554
810—819	0,752	970—979	0,541
820—829	0,738	980—989	0,528
830—839	0,725	990—1000	0,515
840—849	0,712	—	—

Рис. 3.4 Довідникові дані температурної поправки

Використовуючи формулу 3.1 отримаємо:

$$\rho (100\% \text{ PT})= 800 + 0,765(10-20) = 792,35 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho (90\% \text{ PT} + 10\% \text{ біокомпонент}) = 806 + 0,765(10-20) = 798,35 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho (80\% \text{ PT} + 20\% \text{ біокомпонент})= 813 + 0,752(10-20) = 805,48 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho (70\% \text{ PT} + 30\% \text{ біокомпонент})= 820 + 0,738(10-20) = 812,62 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho (60\% \text{ PT} + 40\% \text{ біокомпонент})= 826 + 0,738(10-20) = 818,62 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho (50\% \text{ PT} + 50\% \text{ біокомпонент})= 834 + 0,725(10-20) = 826,75 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho (100\% \text{ біокомпонент})= 867 + 0,686(10-20) = 860,14 \text{ кг/м}^3.$$

На рис. 3.5 наведено графік залежності густини мастильних матеріалів від вмісту в ньому біокомпонента.

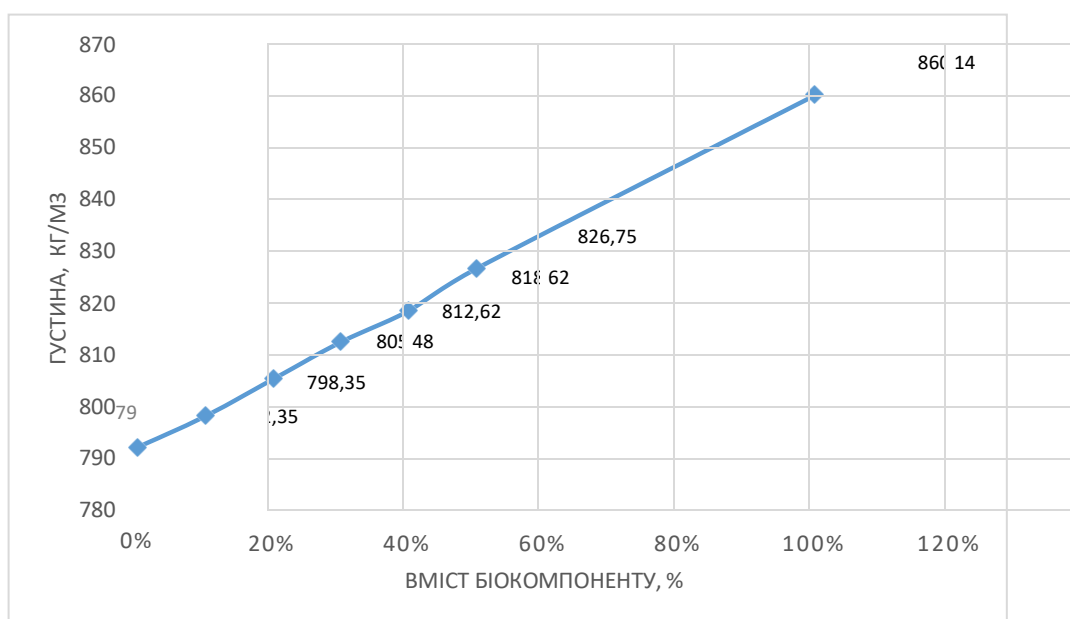


Рис. 3.5 Залежність густини мастильних матеріалів від вмісту біокомпонента

На графіку видно, що значення густини підвищилось при зростанні відсоткового вмісту біокомпоненту у мастильних матеріалів.

На рис.3.6 та рис.3.7 зображено процес проведення визначення густини мастильних матеріалів РТ 100%-го та суміші мастильних

матеріалів РТ з додаванням біокомпоненту 10%.



Рис. 3.6 Визначення густини мастильних матеріалів РТ



Рис.3.7 Визначення густини мастильних матеріалів РТ з додавання біокомпоненту 10%

В'язкість – це властивість рідини чинити опір переміщенню, що обумовлений внутрішніми молекулярними взаємодіями у середовищі,

що рухається. Має розмірність m^2/c або сантистокс (сСт);

$$1 \text{ сСт} = 1 \text{ мм}^2/\text{с} = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}.$$

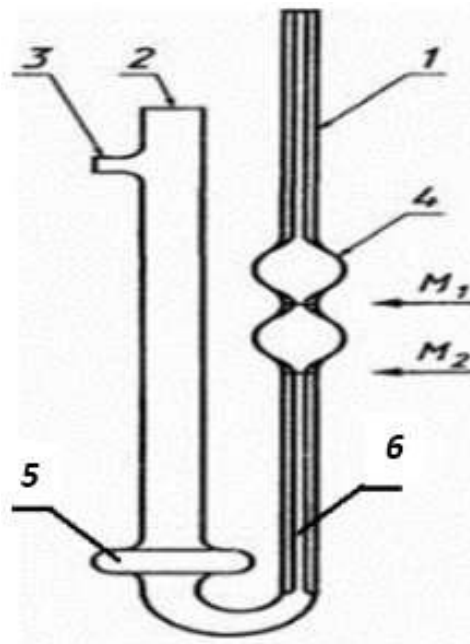
В'язкість є показником прокачуваності та протизносних властивостей мастильних матеріалів [32].

Показник в'язкості є залежним від вуглецевого складу мастил.

Оптимальне значення в'язкості мастильних матеріалів коливається від 1,8 до 7,0 сСт [29].

Проведення експерименту.

В'язкість визначають за допомогою приладів – віскозиметрів за температури 20 °С. Вони являють собою скляну U-подібну трубку, що в середині мають тонкий капіляр через який протікатимуть випробовувані мастила, за певний час від матки М1 до мітки М2 (рис.3.8) [26].



1,2 – трубки, 3- відвідна трубка, 4,5 – розширення, 6- капіляр.

Рис. 3.8 Будова віскозиметра

Перед початком випробування проби мастил необхідно відфільтрувати через паперовий фільтр. Перед кожним послідовним

визначенням віскозиметри потрібно декілька разів промивати розчинником, що повністю випаровується.

До термостату (рис.3.10) віскозиметри необхідно занурювати так, щоб мастильні матеріали що змістяться у віскозиметрі, було занурене не менше як на 20 мм нижче за рівень рідини у бані та не менше, ніж на 20 мм над дном бані. Термостат має забезпечувати постійну температуру 20 °С, температурні відхилення не мають перевищувати $\pm 0,01$ °С.

Заповнений віскозиметр залишають у термостаті на протязі 30 хв. Після цього за допомогою гумової груші, яку встановлено через гумову трубку до отвору 1, піднімаємо мастила через капіляр 6 вище мітки М1. Як тільки мастила досягне мітки М1 необхідно на секундомірі заміряти час за який мастила опустяться до мітки М2 [31].

Випробування одного зразка необхідно проводити 3 рази. Значення в'язкості знаходимо за формулою 3.2:

$$\gamma = \frac{t_1+t_2+t_3}{3} * c, \quad (3.2)$$

де t_1 , t_2 , t_3 – час першого, другого та третього випробування відповідно; c – стала віскозиметра.

Під час виконання експерименту мною було застосовано три різні віскозиметри, а саме №415 ($c= 0,1186 \text{ мм}^2/\text{с}^2$), №3839 ($c= 0,02767 \text{ мм}^2/\text{с}^2$) та №2777 ($c= 0,02887 \text{ мм}^2/\text{с}^2$). Визначення в'язкості проводилося за допомогою апарату КВ- 002.

Використовуючи формулу 3.3.2. отримано такі значення в'язкості:

$$\gamma (100\% \text{ РТ}) = 54 * 0,028887 = 1,55898 \text{ сСт};$$

$$\gamma (90\% \text{ РТ} + 10\% \text{ біокомпонент}) = 59,67 * 0,028887 = 1,723 \text{ сСт};$$

$$\gamma (80\% \text{ РТ} + 20\% \text{ біокомпонент}) = 68,33 * 0,02767 = 1,89 \text{ сСт};$$

$$\gamma (70\% \text{ РТ} + 30\% \text{ біокомпонент}) = 71,33 * 0,02887 = 2,069 \text{ сСт};$$

$$\gamma (60\% \text{ РТ} + 40\% \text{ біокомпонент}) = 86,33 * 0,02767 = 2,389 \text{ сСт};$$

$$\gamma (50\% \text{ PT} + 50\% \text{ біокомпонент}) = 93,33 * 0,02767 = 2,58 \text{ сСт};$$

$$\gamma (100\% \text{ біокомпонент}) = 38,333 * 0,1186 = 4,5463 \text{ сСт}.$$

За отриманими даними було побудовано графік залежності в'язкості від відсоткового вмісту біокомпоненту у мастильних матеріалах (рис.3.9). Отримані дані знаходяться у допустимих межах. З графіку бачимо, що значення в'язкості зростають зі збільшенням відсоткового вмісту біокомпонента[54].

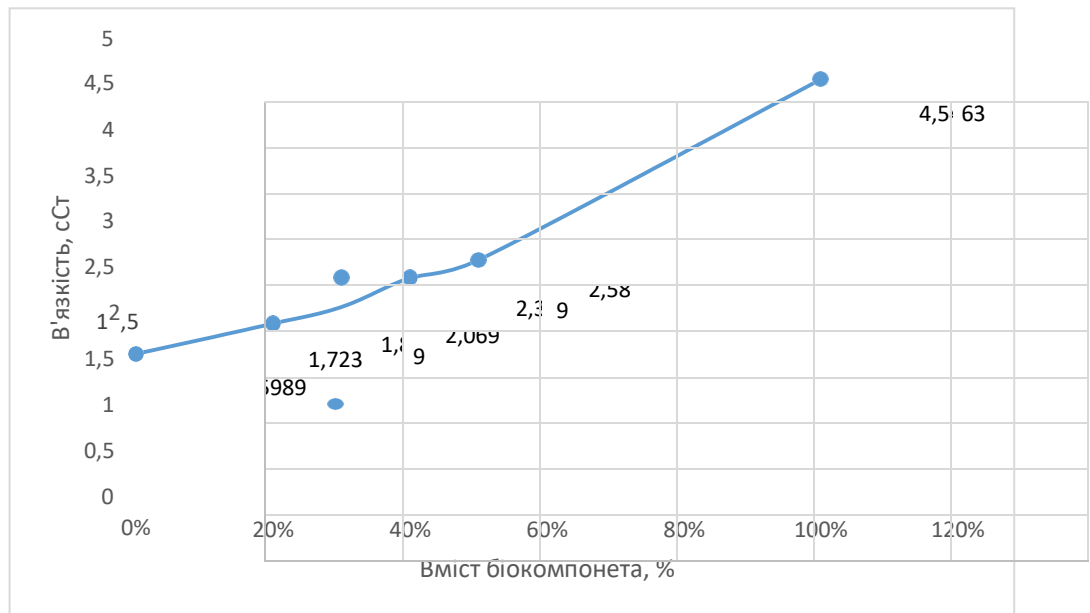


Рис.3.9 Графік залежності в'язкості від відсоткового вмісту біокомпоненту у мастильних матеріалах



Температура кристалізації мастильних матеріалів – це показник, який дозволяє визначити температуру, за якої мастильних матеріалів втрачає рухливість з утворенням кристалів в умовах досліджень. Метою дослідження є охолодження зразка до температури, за якої спостерігається утворення перших кристалів парафінових вуглеводнів.

Для отримання необхідного значення температури кристалізації та застигання мастильних матеріалів, до літніх мастил додають спеціальні дисперсні присадки або фракції, що в порівнянні з літніми мають більш низькі температурні показники кипіння [29].

Проведення експерименту.

Дослід проводився на установці УТФ-70 (рис.3.12). До свого складу вона включає: охолоджуючу баню, компресорну систему охолодження та вакуумну систему. Випробування мастил проводиться у скляній пробірці з подвійним стінками ($d=25-33\text{мм}$, $D=35-43\text{мм}$). Внутрішній шар пробірки має кільцеву позначку на висоті 40мм від дна, що позначає необхідну кількість випробовуваних мастил [31].

До пробірки наливають досліджувані мастила та закривають пробкою з термометром. У шахту мікрохолодильника опускають пробірку. При кожному зменшенні температури на 1 °С проводять візуальний порівняльний аналіз проби мастил з початковою пробкою.

У результаті проведення даного вимірювання було отримано такі значення температури спалаху:

$$T_{\text{кристалізації}} (100\% \text{ РТ}) = - 60^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{кристалізації}} (90\% \text{ РТ} + 10\%$$

$$\text{біокомпонент}) = - 54^{\circ}\text{C}; T_{\text{кристалізації}}$$

$$(80\% \text{ РТ} + 20\% \text{ біокомпонент}) = - 41$$

$^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{кристалізації}}$ (70% РТ + 30% біокомпонент) = - 36 $^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{кристалізації}}$ (60% РТ + 40% біокомпонент) = - 32 $^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{кристалізації}}$ (50% РТ + 50% біокомпонент) = - 28 $^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{кристалізації}}$ (100% біокомпонент) = - 13 $^{\circ}\text{C}$.

На рис.3.11 наведено графік впливу кількості біокомпонента у складі мастил на температуру кристалізації мастил.

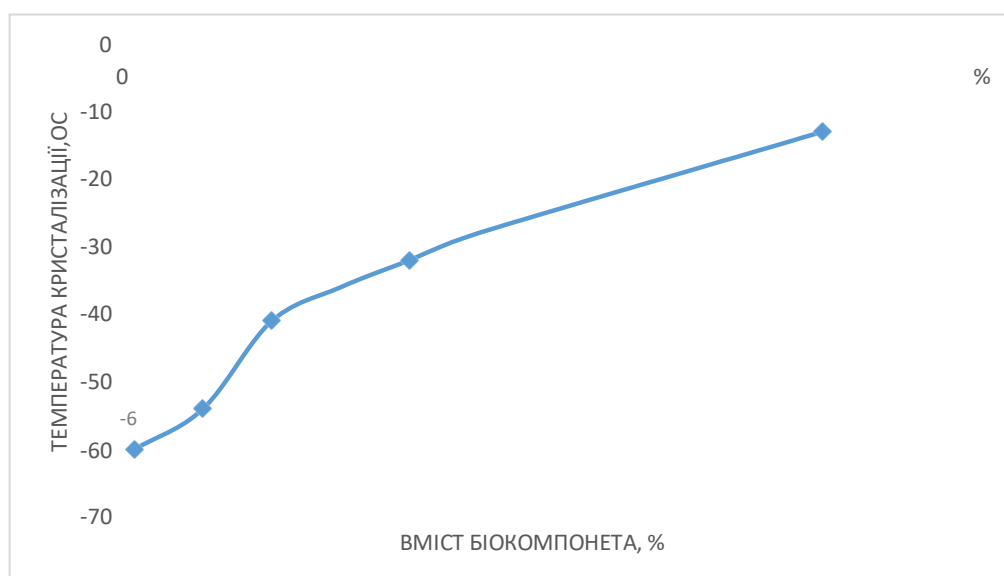


Рис.3.11 Графік залежності температури кристалізації від вмісту біокомпонента у мастильних матеріалах.

З графіку видно, що зі збільшенням вмісту біокомпонента у складі мастил зростає і температура кристалізації мастил, що свідчить про те що даний вид мастил вимагає додавання антифризі

На рис. 3.12 наведено установку УТФ-70 для визначення температури кристалізації мастил [27].



Рис.3.12 Визначення температури кристалізації на приладі УТФ-70

Температура спалаху – показник, що характеризує максимальну температуру горючої речовини, за якої в умовах випробування утворилась газо-повітряна суміш, що здатна запалюватись (спалахувати) у повітрі від джерела запалення але швидкість її утворення ще не достатня для подальшого горіння. Випробування необхідно проводити в апаратах з відкритим чи закритим тиглем за ГОСТ 4333 або ГОСТ 6356 відповідно.

Даний показник залежить від фракційного складу мастил. Також характеризує пожежонебезпеку мастил [29].

Проведення експерименту.

Дослідження проводилося у приладі для визначення температури спалаху у закритому тиглі. Цей прилад розположують у затемненому місці, де немає потоку повітря на стійкому столі.

Мастила, що випробовують, наливають у тигель до кільцевої мітки. Закривають тигель кришкою та встановлюють у нагрівальну баню. Кришка має два отвори, в один з яких встановлюється термометр. Вона обладнана заслонкою, мішалкою та пружинним важелем, поворот якого здійснює відкривання заслонки. Термометр ТН- 1 має межі вимірювання від 0°C до 170°C з ціною поділки 1 °C [25].

Прилад підключають до мережі і нагрівають пробу мастила у тиглі.

Перемішування здійснюють постійно, щоб за 1 хз температура зростала на 1 °C.

У момент перевірки проби на спалах, перемішування припиняється, заслонку відкривають та підносять джерело вогню у паровий простір. Час перебування пальника у паровому просторі має становити 1 с.

За температуру спалаху мастила беруть температуру при якій було зафіксовано чітку появу полум'я над поверхнею продукту.

Проведення експерименту можливе при підвищенні температури не меншу ніж на 17 °C нижчу за прогнозовану температуру спалаху [33].

У результаті проведення даного вимірювання було отримано такі значення температури спалаху:

$$T_{\text{спалаху}} (100\% \text{ РТ}) = +53^{\circ}\text{C};$$

$$T_{\text{спалаху}} (90\% \text{ РТ} + 10\%$$

$$\text{біокомпонент}) = +54^{\circ}\text{C} ; T_{\text{спалаху}}$$

$$(80\% \text{ РТ} + 20\% \text{ біокомпонент}) =$$

$$+55^{\circ}\text{C}; T_{\text{спалаху}} (70\% \text{ РТ} + 30\%$$

$$\text{біокомпонент}) = +55^{\circ}\text{C} ; T_{\text{спалаху}}$$

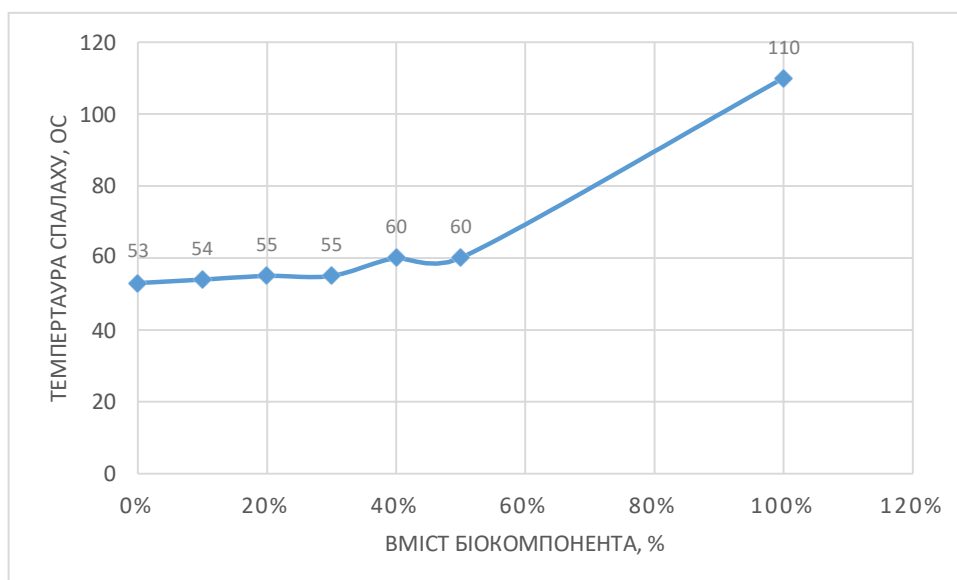


Рис. 3.13 Графік залежності температури спалаху від вмісту біокомпонента у мастильних матеріалів

Враховуючи дані графіка робимо висновок, зі збільшенням вмісту біокомпонента у складі мастил, зростає і температура спалаху мастил, що робить його безпечнішим.

3.5. Висновки до розділу

На даний час одним із шляхів перешкодження негативному впливу на навколишнє середовище мінеральними та синтетичними мастилами може стати напрям матеріального забезпечення галузі новими матеріалами, створеними за розробленими і удосконаленими технологіями рециклінгу полімерних відходів.

1. Запропонована теоретична модель процесу синтезу нового класу основ мастильних матеріалів за рахунок прищеплення до жирів молекул олігомерів.
2. Розроблено фізико-хімічні основи синтезу мастильних матеріалів із застосуванням технологій рециклінгу відходів поліетилентерефталату.
3. Вперше запропоновано оцінювати стійкість до окиснення матеріалів, що досліджуються за величиною зміни динамічної в'язкості залежно від температури та швидкості деформації зсуву. Встановлено, що найбільш ефективними інгібіторами окиснення природних жирів є антиоксиданти

фенольного типу (Irganox L06, Irganox L109) та сумішевого – суміш аміних та високомолекулярних фенольних антиоксидантів Irganox L150, стійкість до окиснення жирів збільшується до 75 %. Доведено, що шляхом прищеплення до молекули жиру фрагмента ланки поліестеру та додавання антиоксиданту, стійкість до окиснення мастильних композицій на основі синтезованих ПЕТ-ацилгліцеролів можна підвищити на 70–100 %.

4. Встановлено, що природні жири відносяться до неньютонівських псевдопластичних рідин, в'язкість яких знижується при зростанні швидкості зсуву. Для яловичого жиру при швидкостях зсуву в діапазоні від 1333 с⁻¹ до 10667 с⁻¹ в'язкість зменшується від 37 мПа·с до 26 мПа·с, для курячого жиру – від 48,7 мПа·с до 19,2 мПа·с, ріпакової олії – від 33,7 мПа·с до 14 мПа·с, при цьому зміна в'язкості від швидкості деформації зсуву для природних жирів описується рівнянням плинуненьютонівських псевдопластичних рідин Power Low. Встановлено, що відмінність базових основ змащувальних матеріалів насичених відходами поліетилентерефталату від ацилгліцеролів природних жирів полягає у наявності значних пружних властивостей – здатності проявляти пружне відновлення форми; 135

5. Доведено, що триботехнічні характеристики розроблених складів пластичних мастильних матеріалів на основі ПЕТ-ацилгліцеролів, що містять цільові присадки, перевершують показники промислових пластичних мастил Літол-24, ЦИАТИМ-201, Divinol Fett R2, P-113. У середньому, показники критичного навантаження розроблених мастильних матеріалів порівняно з промисловими мастилами зростають до 45 %, значення навантаження зварювання – на 60 %; показники зношування зменшуються на 54 %, значення коефіцієнтів тертя – зменшується в два рази. 7. Методом ОЖЦ встановлено, що значний негативний вплив навколишньому середовищу завдається під час етапів отримання мастила на основі нафтопродуктів і розрахований сумарний екологічний індекс шкідливого впливу на навколишнє середовище, розрахований за методикою Eco-indicator – 95, в цьому випадку більший майже в 40 разів. Ступінь біодеградації розробленого мастильного матеріалу на

основі яловичого жиру становить майже 90 % і наближається до показників біодеградації природних жирів, що становлять 96 % та 94 % для ріпакової олії та яловичого жиру, відповідно, ступінь біодеградації промислового мастильного матеріалу на нафтовій основі P113 становить 25 %.

РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ

Екологізація суспільства – найактуальніша проблема людства. Розвиток цивілізації, на жаль, призвів до сильного забруднення повітря, води, ґрунту. Забруднення навколишнього середовища дедалі все збільшується, в атмосфері підвищується вміст продуктів згорання палив, відходів виробництва тощо. Перенасичення води та ґрунту різними відходами провокує знищення тваринного та рослинного світів.

Вплив підприємств нафтохімічного комплексу на стан навколишнього природного середовища характеризується викидами в атмосферу вуглеводнів, сірчаної кислоти, сірковуглецю, ртуті, фтористих та інших шкідливих сполук.

Хімічна промисловість – одна з основних галузей економіки, де утворюються у великих обсягах відходи, значна кількість яких – токсичні.

Підприємства нафтогазового комплексу за рівнем шкідливого впливу на довкілля вважаються об'єктами підвищеного екологічного ризику. Вони є потенційними джерелами забруднення довкілля, що може статися у разі порушення технологічних режимів роботи устаткування чи аварійної ситуації.

Значної шкоди довкіллю завдають відпрацьовані гази автомобілів, паливно-мастильні матеріали, зливні води після миття автомобілів та їх агрегатів, пари різних шкідливих речовин, кислот, матеріалів, що використовуються в технологічних процесах ремонту автомобілів.

4.1. Токсичність пластичних мастил

Дія на людину нафтопродуктів залежить від концентрації їх парів у

повітрі; часу перебування людини у загазованій атмосфері та її фізіологічних особливостей до дії забруднювачів.

Токсичність нафтопродуктів залежить від хімічного та фракційного складу. Так, n-парафінові вуглеводні діють як наркотики на нервову систему; ізопарафінові вуглеводні менш токсичні. Цикланові вуглеводні й, зокрема, ароматичні, більш токсичні порівняно з парафіновими. Деякі з ароматичних вуглеводнів є високотоксичними, сприяють виникненню онкологічних захворювань, наприклад, бензол.

Нафтопродукти токсичні у рідкому та пароподібному стані. Вони можуть спричиняти порушення життєдіяльності живих організмів аж до їх загибелі. В організм людини вони потрапляють через органи дихання з повітрям (це найнебезпечніше отруєння), з їжею, водою, через шкіру випадково. Пари нафтопродуктів отруйні, причому, чим важчий нафтопродукт, тим вища його токсичність.

Нафтопродукти, потрапляючи у воду, утворюють дуже тонкі плівки, порушують кисневий режим водоймищ, забруднюють прибережну рослинність, а потрапляючи в організм риб та інших мешканців водоймищ, надають їм неприємного запаху.

Деякі сірчані сполуки, що містяться в нафтопродуктах, мають високу токсичність, отруйні властивості.

Вміст сірчанних сполук в нафтах різних родовищ та в нафтопродуктах різняться; під час перероблення нафти їх вміст збільшується від низькокиплячих до висококиплячих фракцій.

Сірчані сполуки, що умовно відносяться до активних, такі як сірководень, меркаптани, – високотоксичні, отруйні речовини.

Сірководень в нафтах міститься дуже рідко, він утворюється під час їх перероблення. Сірководень – сильна отрута з запахом тухлих яєць. Він

викликає запаморочення, головний біль, нудоту, за великих концентрацій – смерть. Сірководень має велику відносну (за повітрям) густину – 1,19 і тому накопичується в низинних місцях (ямах, лотках, каналізації).

Меркаптани також мають неприємний запах, що відчувається за малих концентрацій в повітрі ($1 \cdot 10^{-7}$ % ваг.). Тому їх використовують як одоранти: додають до газових палив, щоб відчувати запах у разі можливого їх витікання через нещільності.

Низькомолекулярні меркаптани є високотоксичними речовинами. Вони викликають запаморочення, біль в очах, головний біль тощо.

Такі сірчані сполуки як сульфіди, дисульфіди також мають неприємний запах, але не такий різкий як меркаптани. Отруйні властивості їх менші порівняно з отруйними властивостями сірководню та меркаптанів.

При згоранні сірчаних сполук, що містяться в нафтопродуктах, утворюються ангідриди, що є також високотоксичними речовинами.

4.2. Заходи безпеки під час використання мастил

Для експлуатації техніки, а також для забезпечення всіх видів її технічного огляду (ТО) і ремонту застосовують великий асортимент ММ.

За критичних концентрацій пари нафтопродуктів у поєднанні з повітрям утворюються пожежонебезпечні суміші. Рідкі палива горять та вибухають за порівняно невисоких концентрацій пари у повітрі. Для бензинів, газу і дизельного палива пожежонебезпечними є суміші, коли вміст парів у повітрі за об'ємом становить від 1,1 до 6%.

Пожежонебезпечність палива та ММ характеризується температурою спалаху. Залежно від температури спалаху, нафтопродукти поділяють на

особливо небезпечні легкозаймисті (температура спалаху нижче 28 °С), легкозаймисті (температура спалаху нижче 60 °С) і горючі (температура спалаху вище 60 °С). Бензин відноситься до особливо небезпечних легкозаймистих, гас і дизельне паливо належить до легкозаймистих рідин.

Загальні вимоги безпеки.

Усі працівники перед зарахуванням на роботу, пов'язану з нафтопродуктами, проходять медичний огляд. Вони повинні вивчити і мати у своєму розпорядженні інструкції з технічної, особистої та пожежної безпеки. Більшість робіт необхідно виконувати у спеціальному одязі і взутті. Необхідно мати захисні пристосування: рукавички, окуляри, маски, протигази тощо у місцях, де можливе інтенсивне виділення парів нафтопродуктів.

Під час використання ММ не можна знаходитися у взутті чи одязі зі сталевими підківками, набійками, пряжками, а також користуватися сталевим інструментом, щоб уникнути утворення іскри, що може спричинити пожежу або вибух. Інструмент повинен бути виготовлений з кольорового металу або обміднений.

Перед початком будь-яких робіт необхідно переконатися у справності електроустаткування та освітлювальної мережі на робочому місці. Не можна працювати у закритих приміщеннях, де зберігаються нафтопродукти, за відсутності або несправності приточно-витяжної вентиляції.

У разі загорання одягу необхідно збити полум'я, закутати потерпілого в ковдру, повстину, пальто тощо. Згасивши вогонь, розрізають одяг і обробляють обпечені місця: промивають розчином перманганату калію. Застосовувати воду не рекомендується, тому що це веде до утворення пухирів і посилює больові відчуття. При сильних опіках необхідна медична допомога.

Якщо нафтопродуктами подразнені слизові оболонки очей, їх промивають 2 % розчином соди, холодним чаєм, чистою водою.

Категорично забороняється зберігання ММ, зокрема, і відпрацьованих олив, у відкритій тарі і місткостях як на території складів, так і в інших приміщеннях.

Нафтопродукти, що зайнялися, не можна заливати водою, тому що продукт розтікається по поверхні води і полум'я підсилюється. Для ліквідації вогню потрібно якнайшвидше припинити доступ повітря до палаючого предмету: закрити брезентом, ковдрою, засипати піском, використати вогнегасники. Джерело займання огорожують бар'єром з піску, а потім гасять вогонь.

Якщо зайнявся нафтопродукт у місткості, потрібно закрити кришку люка і зверху накрити наявними протипожежними матеріалами, а потім вогнегасниками збивати полум'я з поверхні резервуара.

З метою ліквідації можливого загорання необхідно постійно стежити за справністю протипожежного устаткування. Воно повинно бути завжди готове до негайного застосування. Місця зберігання протипожежних засобів повинні бути добре відомі всім працівникам.

Враховуючи те, що отруєння організму людини у разі недбалого поводження з нафтопродуктами відбувається в основному від пари летких продуктів, не можна також зневажати дотримання необхідних запобіжних заходів під час роботи з олівами та мастилами, що містять токсичні компоненти. При недотриманні викладених в інструкціях відповідних запобіжних заходів можуть виникати та розвиватися захворювання шкіри рук. Для попередження шкірних захворювань рекомендується застосовувати індивідуальні захисні засоби.

Відкриті ділянки шкіри під час роботи з ММ потрібно захищати профілактичними пастами. Призначає пасту лікар на підставі результатів індивідуальних профілактичних оглядів працюючих.

Якщо оливи, що використовуються для виготовлення мастил, містять у своєму складі різні функціональні присадки (протизно-шувальні, захисні, антиокиснювальні, протикорозійні, протипітин-гові тощо) у кількостях від 0,1 до 5 % (за масою), то за впливом на організм людини вони є високо небезпечними та небезпечними речовинами.

У зв'язку з тим, що присадки (трикрезилфосфат, бензотри-азол, феніл- α -нафтиламін тощо) знаходяться в оливах у розчиненому стані, ці оливи за температур навколишнього середовища від мінус 50 до плюс 50 °С у разі короточасного впливу на шкіру є малонебезпечними продуктами.

Отруєння оливами з токсичними присадками виникає у разі тривалого і систематичного впливу на незахищені шкірні покриви.

Важкі отруєння виникають під час вдихання пари продуктів нагрівання олив, що утворюються, зазвичай, у закритих приміщеннях, місткостях і системах техніки в умовах тривалої експлуатації за підвищених температур.

Для попередження отруєнь оливами з отруйними присадками необхідно дотримуватися таких запобіжних заходів: усі роботи за підвищених температур виконувати у добре провітрюваному приміщенні (витяжній шафі) або на відкритому повітрі з використанням спецодягу (халат, рукавички, нарукавники і фартух ізольованого типу); у разі потрапляння олив з отруйними присадками на одяг місця забруднень необхідно протерти гасом, а потім просушити одяг на відкритому повітрі; ремонт гідравлічних та оливних систем проводити тільки за відсутності в них тиску та після охолодження двигуна; після закінчення робіт промити робочий інструмент гасом та прийняти теплий душ з милом.

З відпрацьованими оливами треба поводитися з великою обережністю, тому що вони вкрай отруйні та небезпечні для шкіри.

Для уникнення важких наслідків для свого здоров'я достатньо вжити деяких елементарних заходів:

- уникати, за можливості, контакту відпрацьованих олив зі шкірою;
- часто мити руки з милом, уникаючи розчинників і абразивних миючих засобів;
- намагатися не тримати у кишенях руки, забруднені мастилом;
- змінювати брудний спецодяг.

Відпрацьовані мастила та оливи дуже забруднюють довкілля, тому їх не можна зливати в каналізацію чи на землю, а потрібно збирати в спеціальні місткості.

Стосовно цього треба пам'ятати, що тільки один літр відпрацьованої оливи може забруднити до 1 млн літрів ґрунтової води.

Застосування первинних засобів гасіння пожежі

Усі працівники зобов'язані знати та неухильно виконувати правила пожежної безпеки, з якими їх знайомлять у процесі проведення протипожежних інструктажів.

З робітниками підприємств проводиться пожежо-технічний мінімум, де їх знайомлять з методами гасіння пожеж і обладнанням, що використовується для цього та первинними засобами пожежо-гасіння. Для ліквідації загорання, попередження пожеж та вибухів на кожному підприємстві, що має пожежо- та вибухонебезпечні процеси (категорії А, Б, В, Є), розробляється план пожежо-технічних заходів, в якому передбачається: порядок сповіщення керівників підприємств та виклик пожежних підрозділів; перелік пожежо- та вибухонебезпечних приміщень та обладнання, можливі причини пожежі та вибуху; дії персоналу підприємств щодо попередження пожежі або вибуху, а також способи та засоби їх ліквідації; порядок та способи евакуації персоналу та обладнання.

Усі транспортні підприємства повинні бути забезпечені первинними засобами пожежогасіння, до яких належать пожежні стволи (водні та повітряно-пінні), внутрішні пожежні водопроводи (крани), вогнегасники (хімічно-пінні, газові, порошкові), бочки з водою, лопати, відра, сухий пісок, азбестові ковдри, інструмент та пристрої для розбирання будівельних конструкцій під час гасіння (багри, лопати, сокири тощо).

Для гасіння пожеж застосовують воду, водяні емульсії, галогенові вуглеводні, хімічну та повітряно-механічну піну, водяну пару, діоксид вуглецю, інертні гази, порошки.

Вогнегасний ефект води полягає в змочуванні поверхонь, зволоженні та охолодженні речовин, що горять, механічному збиванні полум'я струменем води.

Водою не можна гасити рідкі горючі речовини, електро-установки, що перебувають під напругою, лужні метали.

Для гасіння невеликих займань, а також за неможливості використання води, застосовуються ручні та пересувні вогнегасники, пісок або тирсу, насичену 15 %-им розчином кальцинованої соди, азбестові полотна, повстяні мати, кошми тощо.

Пожежу найлегше ліквідувати в початковій стадії. Успішна ліквідація займань можлива тільки в результаті чітких і швидких дій. Для цього треба знати будову, принцип дії вогнегасників та вміти ними користуватися.

На підприємствах застосовуються такі вогнегасники: хімічно-пінні ОХП-10, ОПМ, ОП-9ММ, ОХВП-10; вуглекислотні ручні ОУ-2, ОУ-3, ОУ-5, У-8, а також пересувні ОУ-25, ОУ-80, УП-2М; повітряно-пінні ОПК-1,5, ОВП-5, ОВП-10, порошкові ОП-1Б, ОП-2Б, ОП-5С, ОП-10.

Пінний вогнегасник ОХП-10 є на всіх транспортних підприємствах, а

також широко застосовується на будовах, складах, у побутових будівлях і на інших об'єктах.

Вогнегасник розрахований для гасіння пожежі на ділянці площею 1 м². Вогнегасна дія піни: при покритті нею поверхні речовини, що горить, припиняється доступ кисню повітря, горючих газів та пари у зону горіння, а також охолоджується найбільш нагрітий поверхневий шар.

4.3. Правила пожежо- і вибухобезпеки

Пожежо- і вибухонебезпечність ММ.

Нафтопродукти й зріджені або природні гази під час їх транспортування, зберігання і видачі можуть змінювати свої фізико-хімічні й термодинамічні властивості, що характеризуються щільністю, токсичністю, в'язкістю, тиском насиченості газів, схильністю нафтопродуктів при русі комунікаціями накопичувати заряди статичної електрики. Крім цього нафтопродукти схильні до самозаймання, а зріджені чи природні гази пожежо- і вибухонебезпечні у певних концентраціях з повітрям.

Пари олив в суміші з повітрям за наявності іскри або іншого відкритого джерела вогню вибухонебезпечні. Відомі випадки, коли пари олив вибухали в картерах двигунів внутрішнього згорання, викликаючи руйнування деталей, пожежу і травми обслуговуючого персоналу.

Рекомендовний перелік документації з пожежної безпеки:

1. Журнал реєстрації протипожежного інструктажу.
2. Загальнооб'єктова інструкція з пожежної безпеки.
3. Призначення відповідальних осіб за пожежну безпеку.
4. Інструкції про заходи з пожежної безпеки.

5. План (схема) евакуації у разі пожежі.
6. Інструкція з евакуації у разі пожежі.
7. Наказ на організацію заходів з пожежної безпеки.
8. Наказ на створення пожежно-технічної комісії.
9. Наказ про призначення особи, відповідальної за засоби пожежогасіння.
10. План протипожежних заходів.
11. План проведення протипожежних тренувань.
12. Оперативний план гасіння пожежі.
13. Інструкція про порядок дій персоналу у разі спрацьовування пожежної автоматики.
14. Наказ про закріплення пожежної техніки.

РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

5.1. Вплив мастил на довкілля й людину

Насамперед забруднюючі нафтопродукти знижують концентрацію кисню в воді, що призводить до загибелі багатьох водних мешканців від задухи. Речовини стічних вод мають канцерогенний, мутагенний та тератогенний ефекти, що також призводить до загибелі гідробіонтів. Відмерла органічна речовина слугує відмінним субстратом для бактерій гниття, що протягом лічених місяців можуть перетворити водойми у мертві відстійники.

Попадання забруднення в організм риб призводить до руйнації тканин зябер і кишківника, виділення слизу, порушення дихання, водного і сольового обміну.

Отже, проблема негативного впливу втрат мастил на екологію планети стає з кожним днем все більш актуальною. Вплив цей багатогранний: забрудненню піддаються всі оболонки Землі – атмосфера, гідросфера, літосфера і біосфера. Вирішення цієї проблеми можливе. Людство вже досягло того рівня розвитку і науково-технічного прогресу, що дозволить зробити вплив втрат мастил безпечною для навколишнього середовища.

Ступінь впливу ММ на навколишнє середовище визначається трьома факторами: хімічним складом, робочою температурою і культурою поводження з ними. Хімічний склад є домінуючим фактором. Він характеризує потенційну здатність ММ впливати на зовнішнє середовище, а також визначає найбільш екологічно та економічно обґрунтований спосіб утилізації відпрацьованих ММ.

Вплив нафтопродуктів на водоймища проявляється у погіршенні фізичних властивостей води (помутніння, зміна кольору, смаку, запаху); розчинення у воді токсичних речовин; утворення поверхневої плівки нафти, а також осаду на дні водоймищ, що знижують вміст кисню у воді. Нафта і продукти її перероблення, потрапляючи у воду, розтікаються внаслідок гідрофобності по поверхні, утворюючи тонку нафтову плівку, що переміщається зі швидкістю приблизно у два рази більшою, ніж швидкість течії води. При зіткненні з берегом і прибережною рослинністю нафтова плівка осідає на них. У процесі поширення по поверхні води легкі фракції нафти частково випаровуються, розчиняються, а важкі опускаються в товщу води, осідають на дно і утворюють донне забруднення.

Удосконалення самої техніки і підвищення рівня її технічної готовності за останні роки зумовили кількісні та якісні зміни композицій мастил. До складу композицій з метою поліпшення їхніх функціональних властивостей почали додавати токсичні індивідуальні компоненти, що характеризуються певними токсикологічними властивостями. Такими компонентами (шкідливими речовинами) є функціональні присадки, що додаються до основ мастил з метою поліпшення протизношувальної, протизадирної (совол, трикрезилфосфат), захисної (бензо-три-азол), антиокиснювальної (параоксидифеніламін, феніл- α -нафтиламін, інол) ефективності.

До шкідливих речовин відносяться оливи, що у разі контакту з організмом людини у випадку порушення вимог безпеки, можуть викликати отруєння, професійні захворювання або відхилення у стані здоров'я.

Відповідно до ГОСТ 12.1.007 за ступенем впливу на організм людини усі шкідливі речовини поділяються на чотири класи небезпеки: перший – надзвичайно небезпечні; другий – високонебезпечні; третій – помірно

небезпечні; четвертий – малонебезпечні.

Мінеральні оливи є реальною загрозою для здоров'я людини у тих випадках, коли в них містяться легкі вуглеводні (бензин, бензол), чи коли можливе утворення оливного туману або парів оливи (під час нагрівання, розпилювання).

Дихальні шляхи й легені людини більш чутливі, ніж інші органи, до впливу парів оливи і оливного туману. Вдихання оливного туману із завислими частинками від 1 до 100 мкм викликає отруєння. Серед хворих раком легень і бронхів виявлено багато людей, що довгостроково піддавалися впливу парів чи туманів мінеральних олив та їх емульсій. Небезпека отруєння парою або туманами різко зростає, якщо в мастилi містяться сірчані сполуки.

При наявності сірки в оливi можуть виникнути умови для утворення сірководню, що викликає отруєння з блискавичною втратою свідомості. Токсичність мастил проявляється також у разі частого потрапляння на відкриті ділянки тіла, при тривалій роботі в одязі, просоченому оливою. Систематичний контакт з оливою може викликати гостре чи хронічне захворювання шкіри тіла. Найбільш часті фолікулярні враження шкіри, що викликають захворювання волосяних мішечків та сальних залоз. Ці захворювання відомі за назвою оливних чи гасових вугрів, спостерігаються у механіків, токарів, трактористів, водіїв, комірників і інших робітників, що щоденно мають справу з оливами.

Відомі випадки ушкодження шкірних покривів (найбільше кисті рук) мастилами, що потрапляють на шкіру під великим тиском. Це спостерігається під час розпилювання олив під тиском спеціальними насосами під час випробування дизельних двигунів, оливопроводів. У цьому разі олива пробиває шкіру й проникає у підшкірну тканину, викликаючи розвиток набряку з болями та онімінням вражених ділянок. У разі попадання на вражені місця інфекції можуть

утворюватися нариви та ділянки омертвіння шкіри. Мазтила можуть викликати екзему, дерматити, пігментацію шкіри та навіть більш важке захворювання – утворення бородавчатих розростань, що переходять у рак. Токсичні властивості олив посилюються з підвищенням їх температури кипіння, кислотності, а також зі збільшенням вмісту в їх складі ароматичних вуглеводнів, смол і сірчистих сполук.

Пари оливи в суміші з повітрям за наявності іскри чи іншого відкритого джерела вогню вибухонебезпечні.

Для всіх мінеральних олив реальна небезпека утворення вибухонебезпечних концентрацій парів оливи виникає при їх нагріванні у закритій місткості до температури понад 100 °С. Однак потрібно мати на увазі, що якщо в оливі виявиться невелика кількість палива, то при нагріванні такого масла може утворюватися вибухонебезпечна концентрація і за температури нижче 100 °С.

Незнання властивостей, некваліфіковане поводження з оливами та неприйняття запобіжних заходів під час роботи з ними може призвести до важких, іноді непоправних наслідків. Але які б не були великі отруйність, вогне- і вибухонебезпечність нафтопродуктів та їх небезпека для здоров'я, ймовірність виникнення пожежі чи вибуху буде зведена до мінімуму, якщо дотримуватись правил особистої гігієни і попереджувати виникнення пожеж та вибухів, а також уміло застосовувати засоби пожежогасіння і надавати першу медичну допомогу потерпілим.

Специфіка роботи з нафтопродуктами висуває особливі вимоги до безпеки під час роботи з ними.

Токсичність, вибухонебезпечність і легка займистість нафто-продуктів вимагають від усіх працівників, пов'язаних з транспортуванням, зберіганням, контролем якості, застосуванням палив і ММ, заправкою

техніки, технічним обслуговуванням машин та їх ремонтом, суворого дотримання правил особистої і пожежної безпеки, а також рекомендацій зі зниження рівня забруднення навколишньої атмосфери, ґрунту і водоймищ нафтопродуктами.

5.2. Охорона довкілля під час використання та зберігання мастил

Забруднення атмосфери парою нафтопродуктів впливає на навколишнє середовище та здоров'я людини. Пари нафтопродуктів відносяться до IV групи шкідливості. Вони можуть викликати задуху, тому що у безвітряну погоду знаходяться над поверхнею ґрунту, особливо при розташуванні нафтоскладів у низинних місцях. Крім того, суміш вуглеводнів з оксидом азоту у повітрі сприяє фотохімічному утворенню таких шкідливих сполук, як озон, пероксилацетил, нітрати, альдегіди, аерозолі. Ці речовини подразнюють слизову оболонку очей, пошкоджують рослинність, деякі з них є канцерогенними.

Зменшення випаровування вуглеводнів є найбільш ефективним способом запобігання фотохімічному забрудненню атмосфери.

Забруднення ґрунтів і підземних вод зумовлено втратами нафтопродуктів. Основна особливість втрат полягає в тому, що вони носять нерівномірний за площею і часом характер. Наприклад, витікання нафтопродуктів зі швидкістю дві краплі за 1 с спричиняє їх втрати 130 л/міс. Витікання у вигляді крапель, що переходять у тонкий струмінь, сягають 200 л/міс, а витікання у вигляді струменя товщиною 2,5 мм спричиняє втрати до 2,5 тис. л/міс.

Забруднюються території, здебільшого, через забруднення підземних вод і ґрунтів. Нафтопродукти, що потрапляють на поверхню ґрунту,

фільтруються вертикально через товщу зони аерації ґрунтів і досягають рівня ґрунтових вод, де відбувається їхнє накопичення та розтікання водоносним шаром.

Забруднення ґрунтів і підземних вод розподіляється нерівно-мірно по всій площі, а у вигляді окремих плям, що розташовані у місцях витікання нафтопродуктів. Тому, коли вирішується питання про проведення рекультиваційних робіт, ці роботи повинні проводитися не по всій території, а на окремих локальних ділянках максимального забруднення.

На нафтоскладах повинні застосовуватися локальні очисні споруди (пісколовки, нафтовловлювачі, станції нейтралізації, флотаційні установки тощо), будівництво яких не дозволить скидання забруднень у стічні води.

Локальні очисні споруди повинні забезпечувати очищення поверхневих стічних вод у разі розливання нафтопродуктів, аварій-них ситуацій, загального забруднення території нафтоскладу.

Основним показником роботи очисних споруд є якість очищення.

Стічні води перед скиданням у водоймище повинні бути очищені відповідно до існуючих нормативних вимог щодо концент-рації у них нафтопродуктів – 0,05 мг/л. Концентрація завислих речовин не повинна перевищувати 10 мг/л.

5.3 Рециклінг і утилізація відпрацьованих пластичних мастил

Відпрацьовані ПМ (ВПМ) є доволі цінними продуктами, що після відповідної обробки можуть бути використані повторно, або як такі, що в певних кількостях додані в робочо-консерваційні матеріали. Виділені

з ВПМ вихідні компоненти – оливи і загусники також можуть знаходити різноманітне кваліфіковане застосування.

Утилізація ВПМ дуже специфічна. Твердоподібний колоїдний стан і багатокомпонентний склад вимагають розроблення оригінальної технології.

Збирання ВПМ здійснюється епізодично та у більшості випадків пов'язане з питаннями охорони навколишнього середовища. Це зумовлено організаційними складнощами збирання у дрібних споживачів, незначною кількістю мастил в ряді вузлів тертя і труднощами вилучення їх з тих вузлів. У разі потужних споживачів мастил (залізниця, централізовані системи змащування в металургійному виробництві) збирання ВПМ може становити до 80 % від обсягу споживання свіжих.

Найпростішим, але, зазвичай, доволі нераціональним способом є приготування палива на базі ВПМ: відпрацьовані мастила нагрівають до температури розрідження і при перемішуванні додають нафтову фракцію (гас, газойль).

Ефективні способи перероблення ВПМ припускають руйнування їх структури з виділенням окремих компонентів та їх подальшим повторним використанням. Руйнування структури здійснюють різними шляхами, залежно від хімічної природи загусника. Відпрацьовані літєві мастила можна руйнувати в автоклаві за температури 100 °С і перемешуванні в присутності води та спеціальної речовини, яка сприяє руйнуванню мастила. Можливе екстрагування оливи з ВПМ за допомогою комбінованого розчинника, що містить полярні та неполярні компоненти (петролейний ефір, бензол, толуол, ксилол, хлоровані вуглеводні).

Розроблена безвідходна технологія перероблення відпрацьованих натрієвих і натрієво-кальцієвих мастил, що полягає в обробленні їх при перемішуванні та підвищеній температурі 75–80 °С

водою (10–15 % мас.) з подальшим розділенням суміші на нафтову оливу і мило-оливну емульсію відстоюванням. Виділені з ВПМ компоненти знаходять різноманітне застосування.

Давно відомо пропозицію на базі мастил типу консталину (натрієво-кальцієве) готувати мастильно-холодильну технологічну рідину (МХТР). Мило-оливну емульсію, отриману на основі свіжої, відпрацьованої або некондиційної після тривалого зберігання мастила у вигляді 1–5 % го водного розчину, можна використувати як МХТР для обробки металів.

Збирання та утилізація відпрацьованих мастил у широких промислових масштабах дозволить більш повно вирішити проблему охорони навколишнього середовища, а також істотно розширити ресурси сировини для виробництва нафтопродуктів різного призначення. Найважливішим і доволі складним завданням у цьому новому напрямі раціонального використання відпрацьованих ММ є організація збирання відпрацьованих мастил і формулювання вимог до їх якості для подальшого перероблення та використання.

Технологічно запропоновано комплексну схему перероблення відпрацьованих олив і пластичних мастил. Схема розроблена стосовно відпрацьованих індустриальних, турбінних, компресорних, трансформаторних, трансмісійних і моторних олив (індивідуальних і сумішей, зокрема – і з синтетичними компонентами), олив груп моторних олив відпрацьованих (МОВ) і відпрацьованих індустриальних олив (ВІО), а також натрієвих, натрієво-кальцієвих і літєвих ВПМ.

Таке технологічне рішення придатне для обох найважливіших форм утилізації ВММ: регенерації та вторинного перероблення. Для її реалізації передбачено використання технології, що включає стадії коагуляції, відгону паливних фракцій і води, адсорбційного очищення; можливі також варіанти з використанням стадій фільт-рації, центрифугування, вакуумного тонкоплівкового випаровування, термодифузійного поділу, вилучення

фреонів і інших видів перероблення.

Запропонована комплексна схема передбачає можливі варіанти вдосконалення технології перероблення, зокрема, більш кваліфікованим застосуванням сорбентів. Це передбачає, по-перше, кислотну і термічну активацію сорбентів і, по-друге, – більш повне використання їх адсорбційної ємності застосуванням частково відпрацьованого сорбенту. У першому випадку досягається значно більший ступінь очищення, у другому – реальне одержання олив, близьких за якістю до свіжих, з економічно прийнятною витратою сорбенту до 10 % мас.

Продукти, одержувані за комплексною схемою, можна використовувати не тільки для приготування товарних олив, а й консерваційних матеріалів, а також у виробництві ПМ і МХТР. У виробництві останніх може бути використана й МОЕ.

Показано, що залучення в комплексну схему рослинних жирів, а також побічних продуктів їх рафінації, істотно покращує екологічні властивості одержуваних продуктів. Дистильовані жирні кис-лоти виробництва бавовняної олії виявилися ефективними як оми-лена сировина під час виробництва кальцієвих ПМ типу солідолу.

Відходами комплексної схеми є осад коагуляції, повністю відпрацьовані сорбенти, паливні фракції. Для їх утилізації найбільш доцільним є спалювання з використанням одержуваної енергії на технологічні потреби. За кордоном такий варіант визнаний найкращим, оскільки, крім одержання енергії, різко знижується кількість відходів (приблизно на 70 %) та їх екологічна небезпека. У разі спалювання необхідно виключити викид токсичних сполук в атмосферу. Утворений зольний залишок може бути похований в ґрунт. У цьому випадку можливе досягнення принципу технології з малими відходами.

Запропонована схема дозволяє з відпрацьованої сировини одержувати значний асортимент ММ усіх типів (оливи, мастила, МХТР, а також ПІНС)

і практично повністю утилізувати екологічно небезпечні продукти. Практична реалізація схеми очевидно можлива на окремих великих машинобудівних підприємствах і в окремих промислових районах з доволі високою концентрацією різних виробництв, що споживають значну кількість ММ.

ВИСНОВКИ

Потреба швидкого переміщення між різними містами і країнами існувала завжди. Виражалася ж вона в створенні все нових і нових видів транспорту, одним з яких став повітряний.

Даний вид транспорту є найбільш молодим і динамічним, що видно зі статистичних даних ІСАО, представлених раніше. Так, тільки за останнє десятиліття об'єм перевезених авіацією вантажів і пасажирів збільшився в ~ 1,5 рази.

Разом з об'ємом вантажоперевезень росте і вплив повітряного транспорту на навколишнє середовище, що виражається в емісії парникових газів в атмосферу. На даний момент вона становить близько 600 Мт CO₂, і здатна вирости в 5 разів вже до 2050 року.

Для недопущення реалізації такого сценарію САЕР був запропонований комплекс заходів, складовою якого є застосування мастильних матеріалів.

В ході виконання роботи були розглянуті різні види мастильних матеріалів.

Мастильні матеріали не тільки забезпечують істотне зниження викидів парникових газів в порівнянні з традиційними (~ 100 г CO₂ екв / МДж), але і є стійкими.

На думку автора даної роботи, мастильні матеріали мають гігантський потенціал до розвитку і розширення сфери свого застосування. Продовження наукових досліджень в даній області, суспільну увагу і державна підтримка здатні перетворити його на повноцінну заміну традиційного авіаційного гасу, через що знизиться не тільки забруднення навколишнього середовища повітряним транспортом, а й залежність людства від мастильних матеріалів.

Дослідження дають змогу стверджувати, що основними чинниками збільшення виробництва мастильних матеріалів є:

1. Ціновий - в останнє десятиріччя відбулося значне зростання світових цін на нафту і нафтопродукти.
2. Екологічний - мастила, навіть у разі використання його як добавки до

звичайного бензину і дизельного палива, має очевидні екологічні переваги порівняно з традиційними видами палива. Отже, потенціал України в плані виробництва біоенергоносіїв досить великий. Поперше, враховуючи зростання цін на нафту та інші енергоносії, і низький рівень життя населення в країні, попит на альтернативне й більш дешевші мастильні матеріали серед населення буде досить високим. По-друге, враховуючи велику кількість «порожніх» орних земель, які цілком підійшли б для вирощування енергокультур, Україна володіє настільки дефіцитним у всьому іншому світі ресурсом - землею. Таким чином, є всі передумови для створення національного біоенергетичного комплексу. Привабливі екологічні характеристики мастильних матеріалів є основою для державної підтримки його виробництва і використання навіть в умовах низьких цін на нафтопродукти і біологічну сировину. Така підтримка необхідна, поки не буде забезпечено оптимальне співвідношення між витратами на вирощування і переробку вихідної біомаси і енергетичним складом цільової продукції. Важливе значення має і та обставина, що в багатьох випадках не вирішене питання щодо комерційної реалізації побічних продуктів переробки сільськогосподарської сировини (барди, шроту, гліцерину тощо), яка могла б суттєво підвищити економічність виробництва альтернативних мастильних матеріалів. Питання важливості виробництва та споживання біологічних видів мастил пов'язані з обмеженістю світових запасів викопних енергетичних ресурсів, а також забрудненням навколишнього середовища в результаті їх використання. Дослідження показали, що основними факторами, які спонукають світову спільноту до виробництва мастильних матеріалів, є ціновий та екологічний. Найважливішою і найціннішою особливістю мастил є його відновлюваний характер, що створює можливості для аграрного сектора виступати їх виробником та споживачем.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Oleochemical synthesis of sulfanes, their structure and properties / Bodachivskyi I. et al. Chemistry & Chemical Technology. Lviv, 2017. № 11(3). P. 365–371.
2. Бодачівський Ю.С., Поп Г.С. Синтез органосульфанив – поліфункціональних додатків до мастильних матеріалів. Катализ и нефтехимия. Киев, 2017. № 26. С. 12–25.
3. Бодачівський Ю.С., Поп Г.С., Головченко О.В. Синтез сульфуровмісних додатків до мастильних матеріалів на основі етилових естерів вищих жирних кислот. Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія. Дніпропетровськ, 2016. № 24(2). С. 62–72. 23
4. Bodachivskyi I.S., Pop G.S. Designing and characterization of aqueous microemulsions for metalworking operations. Катализ и нефтехимия. Киев, 2016. № 25. С. 1–4.
5. Бодачівський Ю.С., Поп Г.С., Рогальський С.П. Вплив активаторів на сульфуровування естерів вищих жирних кислот олій. Катализ и нефтехимия. Киев, 2015. № 24. С. 41–46.
6. Bodachivskyi Yu.S., Pop G.S. Synthesis and structure of sulfur-containing antifriction additives for lubricants. Катализ и нефтехимия. Киев, 2014. № 23. С. 15–20.
7. Мастило для підшипників кочення залізничних локомотивів: патент на винахід 113364 Україна: МПК С10М 117/02; 121/04; 123/06; 30/06 (2006.01). № а2015 12419; заявл. 15.12.2015; опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1.
8. Водноемульсійна мастильно-холодильна рідина для механічної обробки металів: патент на винахід 112946 Україна: МПК С10М 173/00, 135/06; 133/02. № а2015 12013; заявл. 04.12.2015; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21.
9. Спосіб модифікації олій з одержанням продукту, придатного для використання як базової оливи та/або поліфункціональної присадки для композицій мастильних матеріалів: патент на винахід 106566 Україна: МПК (2014.01) С10М 177/00, 111/00; С07М 67/00. № а2013 11438; заявл. 27.09.2013;

опубл. 10.09.2014, Бюл. № 17.

10. Бодачівський Ю., Поп Г., Бодачівська Л. Сульфурвмісні естери жирних кислот олій – поліфункціональні добавки до мастильних матеріалів. Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів: матеріали міжнар. наук.-техн. конф., с. Волосянка, 19-23 черв. 2017 р. с. Волосянка Львівська обл., 2017. С. 179–181.

11. Бодачевский Ю.С., Поп Г.С., Железный Л.В. Синтез антизадирных присадок на основе эфиров жирных кислот растительных масел и животных жиров. Трибология — машиностроению: труды XI междуна. научн.-техн. конф., г. Москва, 1-2 нояб. 2016 г. Москва, 2016. С. 23–24.

12. Bodachivskyi I., Pop G. Synthesis of Functional Compounds and Materials From Biolipids. *Balticum Organicum Syntheticum: abstract for International Conference on Organic Synthesis*, Riga, 3-6 July 2016. Riga, Latvia, 2016. P. 47.

13. Бодачівський Ю.С., Поп Г.С. Олеохімічний синтез органічних полісульфанів, їх властивості та застосування. Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: матеріали VIII міжнар. наук.-техн. конф., м. Львів, 16-21 трав. 2016 р. Львів, 2016. С. 74.

14. Бодачівський Ю.С., Поп Г.С., Донець О.Є. Проблеми агроекології та радіоекології і шляхи їх вирішення. V Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю: зб. наук. праць, м. Вінниця, 23-26 верес. 2015 р. Вінниця, 2015. С. 192.

15. Bodachivskyi I.S. Synthesis and properties of sulfur-containing multigrade additives for lubricants. *Proceedings of the XXX scientific conference on bioorganic chemistry and petrochemistry of the IBCP NAS of Ukraine: abstract of 24 scientific conference*, Kyiv, 26-27 March 2015 p. Kyiv, Катализ и нефтехимия, 2015. № 24. С. 96.

16. Бодачівський Ю.С., Поп Г.С. Синтез сульфурвмісних похідних етилових естерів вищих жирних кислот олій та їх будова. Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних та альтернативних

паливно-мастильних матеріалів: матеріали V міжнар. наук.-техн. конф., м. Київ, 6-10 жовт. 2014 р. Київ, 2014. С. 249–253.

17. Бодачівський Ю.С., Поп Г.С. Синтез функціональних додатків до мастильних композицій на основі етилових естерів ВЖК. Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: матеріали VII міжнар. наук.-техн. конф., м. Львів, 19-24 трав. 2014 р. Львів, 2014. С. 230–234.

18. Поп Г.С., Бодачівський Ю.С. Поглиблення трансформації етилових естерів ВЖК олій для поліпшення їх технологічних властивостей. Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: матеріали VII міжнар. наук.-техн. конф., м. Львів, 19-24 трав. 2014 р. Львів, 2014. С.42.

19. Поп Г.С., Бодачівський Ю.С. Ресурсоенергозберігаючі екотехнології для паливно-енергетичного комплексу України. IV Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю: зб. наук. статей, м. Вінниця, 25-27 верес. 2013 р. Вінниця, 2013. С. 260–262.

20. Поп Г.С., Бодачівський Ю.С. Олеохімія як складова усталеного розвитку біоенергетики і біоматеріалів. XXIII Українська конференція з органічної хімії: матеріали конф., присвяч. 95-річчю Національної академії наук України, м. Чернівці, 16-20 верес. 2013 р. Чернівці, 2013. Д-37.

21. Pop G., Bodachivska L., Bilokopytov Yu., Bodachivskyy Yu. “Green energy” – strategic foundation of sustainable development. 8-th International green energy conference: abstract for scientific conference, Kyiv, 17-19 June 2013. Kyiv: National Aviation University, 2013. P. 307–309.

22. Пластичні мастила: властивості та якість. Підручник / Сергій Бойченко, Петро Топільницький, Андрій Пушак, Вікторія Романчук, Йосип Любінін, Ігор Трофімов, Оксана Мікосянчик. за редакцією проф. С. Бойченка. – К.: Центр навчальної літератури, 2021. – 274 с.

23. Маслов С.А., Блумберг Э.А., Успехи химии, 1976, 45 (2), 303–328.

24. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н. и др., Катализ и нефтехимия, 2001, (7), 17.

25. Ковтун Г.О., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н. и др., Доп. НАН України,

2001, (8), 133–137.

26. Старчевский М.К., Гладий С.Л., Ластовяк Я.В. и др., Докл. РАН, 1995, 342 (6), 772–775.

27. Старчевский М.К., Гладий С.Л., Ластовяк Я.В. и др., Кинетика и катализ, 1996, 37 (3), 408–415. 28. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Успехи химии, 1990, 59 (12), 1931–1959.

29. Moiseev I.I., Stromnova T.A., Vargaftik M.N., J. Mol. Catal., 1994, (86), 71–94.

30. Starchevsky M.K., Hladiy S.L., Pazdersky Y.A., Ibid., 1999, (146), 229–236.

31. Кравець А.М., Кравець В.Г. Пластичні мастила: Конспект лекцій. – Харків: УкрДАЗТ, 2011. – 36 с.

32. Кириченко В.І. Якісні біоматеріали з технічних олій: стан і перспективи переробки / В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко // Хімічна промисловість України. – К., 2008. – № 3. – С. 9–18.

33. Кириченко В.И. 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.И. Кириченко, Л.М. Кириченко // Научн.-практ. журнал «Масложировой комплекс». – Днепропетровск, 2009. – № 1 (24). – 49–54.

34. Кириченко В.І. Нові технології комплексної переробки олій на якісні біосинтетичні матеріали широкого асортименту та різногалузевих призначень / В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко // Тезиси докладов II-й Междн. научн.-техн. конф. «Химия и технология жиров: перспективы развития масложировой отрасли» (Алушта, АР Крым, 21–29 сентября 2009 г.). – Днепропетровск : Эксперт-Агро, 2009. – С. 15–19.

35. Пат. 65014, Україна, 2006. С10М115/00, С10М101/04, С10129/08, С10М137/00. – Мастильна композиція «Глірапсол-nS-MAPN» / В.І. Кириченко, В.П. Свідерський ; заявл. 24.04.2003 ; Опубл. 15.09.2006, Бюл. № 9, 2006.

36. Пат. №84484. Україна, МПХ С10М177/00, 105/00; С07С67/00; С11С3/00. – Спосіб одержання базових для галузі ММ біосинтетичних олів / В.В. Кириченко, В.І. Кириченко ; заявл. 15.02.2007. опубл. 27.10.2008. Бюл. №20 2008.
37. 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.
38. Кириченко В.І. Особливості системного підходу до комплексної переробки соєвої олії на... / В.В. Кириченко, О. М. Полумбрик, В.І. Кириченко // Хімічна промисловість України. – К. : 2008. – №5. – С. 14–22. 39. Lubricants and lubrication. – 2nd Ed/ Edited by TR. Mang and W. Dresel. – WILEY – VCH Verlag GmbH. Weinheim. 2006. – 586 p.
40. Mortier R. M. Chemistry and technology of Lubrication / R. M. Mortier. S. T. Orzulik. – Eds. Blackie and Son Ltd.. Glasgow. 1997. – 610 p.
41. Rudnick L. R. Lu
42. Czichos Horst. Tribologie Handbuch / Horst Czichos, Habig Karl Heinz. – Wiesbaden : Vieweg+Teunberg Verlag, 2010. – 785 p.
43. Green Tribology and Quality of Life / E. Assenova, V. Majstorovic, A. Vencel, M. Kandeва // International Journal of Advanced Quality. – 2012. – Vol. 40. – № 2. – P. 1–2.
44. Willing A. Lubricants based on renewable resources – an environmentally compatible alternative to mineral oil products / A. Willing // Chemosphere. – 2001. – № 43. – P. 90.
45. Nosonovsky M. Green tribology: principles, research areas and challenges / M. Nosonovsky, B. Bhushan // Phil. Trans. R. Soc. – 2010. – № 368. – P. 4680–4691.
46. Biobased grease with improved oxidation performance for industrial application / B. K. Sharma, A. Adhvaryu, J. M. Perez, S.Z. Erhan // J. Agril. Food Chem. – 2006. – № 54. – P. 7594–7599.
47. Топливо, смазочные материалы, технические жидкости / В. В. Остриков,

- С. А. Нагорнов, О. А. Клейменов, В. Д. Прохоренков, И. М. Курочкин, А. О. Хренников, Д. В. Доровских. – Тамбов : изд-во Тамбовского государственного технического университета, 2008. – 304 с.
48. Ras A. Performance investigation of chain saw lubricants based on new sunflower oil / A. Ras, A. Vencel // Tribologie und Schmierungstechnik. – 2009. – № 3. – P. 51–54.
49. Kabir M. A. A pin-on disk experimental study on a green particulate-fluid lubricant / M. A. Kabir, C. Fred Higgs III, M. R. Lovell // Journal of Tribology. – 2008. – Vol. 130. – P. 1041–1048.
50. Wornyo E. Y. A review of dry particulate lubrication: powder and granular materials / E. Y. Wornyo, V. K. Jasti, C. Fred Higgs III // Journal of Tribology. – 2008. – Vol. 129. – P. 438–449. 137
51. Mannekote J. K. Performance evaluation of vegetable oils as lubricant in a four stroke engine / J. K. Mannekote, S. V. Kailas // In Proc. 4th World Tribology Congress, Kyoto, Japan, 6–11 September. – 2009. – P. 331.
52. Kotzalas M. Comparison of bearing fatigue life predictions with test data / M. Kotzalas, D. Lucas // In Proc. AWEA Wind Power 3–6 June, Los Angeles, CA. – 2007. – P. 17.
53. Spencer N. D. Understanding and imitating lubrication in nature / N. D. Spencer // Proceedings of the 2nd European Conference on Tribology ECOTRIB, Pisa, Italy. – 2009. – P. 33–37.
54. Мастильні матеріали на основі рослинних олій для контактних поверхонь твердих тіл під час тертя та зношування (огляд) / О. В. Кузишин, Г. О. Сіренко, О. Г. Сіренко, Н. І. Джуренко, О. П. Паламарчук, О. Л. Сав'як // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – № 4. – С. 905–917.
55. Сіренко Г. О. Властивості мастильних наноплівочок під час надвисоких тисків : монографія / Г. О. Сіренко, В. І. Кириченко, О. В. Кузишин. – ІваноФранківськ : ПП Петраш, 2015. – 336 с.