

# Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 621.892.094:621.892.09.6

**Кириченко В.И.<sup>1</sup>**, канд. хим. наук, докт. пед. наук, проф., **Бойченко С.В.<sup>2</sup>**,  
докт. техн. наук, проф., **Кириченко В.В.<sup>3</sup>**, канд. техн. наук,  
**Нездоровин В.П.<sup>1</sup>**, канд. хим. наук, доцент

<sup>1</sup> Хмельницкий национальный университет

ул. Институтская, 11, 29016 Хмельницкий, Украина, e-mail: kirichenko1940@qmail.com

<sup>2</sup> Национальный авиационный университет, Киев

просп. Комарова, 1, 03058 Киев, Украина, e-mail: chemmotology@ukr.net

<sup>3</sup> УкрНИИ НП «Масма», Киев

просп. Палладина, 46, 03680 Киев, Украина, e-mail: info@masma.ua

## Комплексная переработка технических растительных масел : Концепция, методы и технологии

Рассмотрена комплексная переработка технических растительных масел на базовые масла для производства смазочных материалов нового типа — биосинтетических, в частности, биомасла, полифункциональные биомасла-присадки, технические жидкости, биомономеры и т.д. Разработаны системные модели проектов переработки технических растительных масел на основе всесторонне исследованного перечня оптимизированных направлений, методов и технологий процессов. Предложена структурно-логическая схема, которая объясняет химико-технологическую сущность и мотивационные аспекты выбора направлений, методов и технологий модифицирования структуры технических растительных масел. Результаты анализа вязкостно-температурных зависимостей биоматериалов и результатов триботехнических их исследований подтверждают эффективность и рациональность получения и использования биомасел и смазочных композиций в узлах трения. *Библ. 15, рис. 4.*

**Ключевые слова:** технические растительные масла, биомасла, биомасла-присадки.

Интенсивный научно-технический прогресс на протяжении последних 50-ти лет развития экономики обострил комплекс проблем, в частности, экологической безопасности, энерго- и ресурсосбережения, обновления номенклатуры и ассортимента традиционных материалов разных отраслей экономики, в первую очередь топливно-смазочных материалов (ТСМ). Опыт (в основном зарубежный) разрешения этих глобальных проблем убеждает в том, что научно-технический поиск необходимо сосредоточить на эффективной с технико-экономической точки зрения направленной комплексной переработке технических растительных масел (ТРМ), получае-

мых из возобновляемого сырья, на качественные базовые материалы нового типа — биосинтетические. Следовательно, разработка техногенно безопасных и высокоэффективных технологий переработки таких ТРМ, как рапсовое и соевое генетически модифицированное (гм), на биосинтетические материалы тесно связана с развитием инновационного обновления традиционного и консервативного в целом по технико-экономическим и функциональным показателям материаловедения многих отраслей экономики, в первую очередь ТСМ [1–6].

Сырьевые ТРМ рассматриваются специалистами как продукты, наиболее родственные тра-

диционным смазочным материалам (СМ). Однако, с точки зрения триботехнических требований к функциональным свойствам СМ масла имеют существенные недостатки, обусловленные спецификой их молекулярной структуры, в частности, несовершенством таких структурных элементов триацилглицеринов, как глицериновая и ацильные их составляющие [1–10]. Именно поэтому актуальной и неотложной задачей является поиск простых и эффективных методов целенаправленной модификации структуры масел и разработка на этой основе инновационных технологий получения новых базовых ТСМ с определенными свойствами.

Анализ обширной информации (в основном зарубежной) как носителя накопленного опыта исследования проблемы превращения растительных масел в смазочные материалы показывает, что эта задача становится особенно острой в контексте своей полифункциональности, а именно: ресурс- и энергосбережения, экобезопасности, расширения ассортимента базовых материалов и повышения их эксплуатационных показателей до уровня лучших образцов современных СМ — синтетических масел с учетом их экологической безопасности, высоких ресурсозатрат и стоимости. Важное направление улучшения качества СМ — достижение достаточного уровня трибохимической активности базовых масел, которая способствовала бы образованию стойких в жестких эксплуатационных условиях смазочных пленок между контактирующими поверхностями узлов трения [1, 2, 4, 6, 11, 12].

Целенаправленное модифицирование структуры ТРМ позволяет получать широкий ассортимент новых базовых биосинтетических масел и присадок высокой трибохимической (поверхностной) активности, способных за счет этого обеспечивать достаточные показатели эффективной эксплуатации узлов трения. Почти 85 % производимых в Украине ТРМ, в частности, рапсовое (сокращенно «рапсол») и соевое генетически модифицированное (соеол-гм) экспортируются. Очевидно, что эффективность и инновационная результативность решения хотя бы некоторых вопросов данной проблемы полностью определяются уровнем системности, комплексности и интенсивности научных исследований, а также материально-техническими и финансовыми ресурсами.

Не способствуют эффективности и результативности исследований, в первую очередь, ограничения материально-технического и финансового обеспечения, значительная полиаспектность и полифункциональность исследова-

тельских вопросов: разработка методов модификации структуры ТРМ и технологий перерабатывающих процессов, теоретические и прикладные основы химмотологии, определение физико-химических и функциональных свойств новых биосинтетических материалов, триботехнические испытания их, разработка трибохимических механизмов и практических задач трения и износа в трибосистемах. Исследования данной проблемы за рубежом (разработки известных в области ТСМ международных корпораций Lubrizol, Shell, Chevron, Mobil и др.) свидетельствуют о масштабности научно-технического интереса к ней, об адекватной оценке ее прикладного значения, а также об ожидаемой результативности исследований [3, 5–10, 13–15].

Причины несовершенства молекулярных структур технических масел (ТМ) с точки зрения трибологических и трибохимических подходов к смазочным материалам следует рассматривать как обусловленные высокой и функционально нежелательной реакционной способностью молекул ТРМ в энергетически жестких условиях эксплуатации смазанных ими узлов трения. В этом контексте в молекулах масел целесообразно условно выделять два структурных фрагмента повышенной реакционной способности: а) вторичный С-атом глицериновой компоненты молекул (...-O)-CH<sub>2</sub>-CH(O-...)-CH<sub>2</sub>-O-..., точнее, энергетически слабые химические связи вокруг него, а именно: -CH<sub>2</sub>→CH←CH<sub>2</sub>-; >C(H)->C(H)-O-C(O)-R; б) ацильные остатки глицеридов масел R-C(O)-, которые характеризуются высокой ненасыщенностью структуры цепочек R (...-CH=CH-..., ...-CH=CH-CH=CH-..., ...-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-..., ...-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-CH=CH-...) и поэтому легко вступают в химические взаимодействия (в том числе и нежелательные) [5–7, 12].

Такое мотивирование необходимости целенаправленной модификации структуры масел подтверждается проверенной практикой получения и использования качественных по эксплуатационным показателям синтетических масел: а) полиалкиленгликолей (ПАГ) HO-(CH<sub>2</sub>-CH(R)-O)<sub>n</sub>-H; б) полиалкиленоксидов (ПАО) ...[-O-CH(R)-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>..., где n — степень олигомеризации (полимеризации); в) эстеров двухатомных спиртов (неопентилгликоля, триметилолпропана, пентаэритриата и т.д.) и высших жирных кислот (ВЖК) общей структуры R-COOH (где R — от n-C<sub>9</sub> до n-C<sub>18</sub>) общей формулы R-O-CO-CH<sub>2</sub>-CH(R)-CH<sub>2</sub>-O-CO-R; г) диэстеров двухосновных кислот -O-CO-R-CO-OH (например, адипиновой, себацатиновой, R=C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>) и одноатомных спиртов R'-CH<sub>2</sub>-OH типа 2-метил-гексанола, изопента-

нола и т.д. общей формулы  $R'-CH_2-O-CO-R-CO-O-CH_2-R'$ . Как видно, для их получения используют одно- или полиатомные спирты с положением ОН-групп только при первичных С-атомах [1–5].

Основная концепция данного исследования — разработка системы методов и технологий комплексного химического модифицирования функционально несовершенной триацилглицериновой структуры ТМ с целью создания более совершенных с точки зрения трибохимических и эксплуатационных требований биосинтетических продуктов, в молекулярных структурах которых своеобразно сочетаются и синергетически усиливаются два начала: исходное биологическое и приобретенное в процессе модификации синтетическое. Таким образом достигается оптимальность заданного фактора оценки качества товарной продукции «строение — функциональные возможности». Именно оптимальность этого фактора позволяет достичь необходимой поверхностной активности биомасел, которая оценивается очень высокими значениями гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ).

В свою очередь довольно высокая поверхностная активность компонентов биомасел обуславливает очередность активных и последовательных трибохимических процессов на контактирующих поверхностях узлов трения: хемосорбцию или химические реакции между компонентами, металлами и их соединениями → прирабатывание поверхностей с реализацией эффекта их пластической деформации (эффекта П.А.Ребиндера) → формирование граничной смазывающей квазитвердой пленки (сервовитной, эвтектической, трибополимерной и других структур) оптимальной толщины ( $h$ , нм) и стойкости к нагрузкам ( $P_{кр}$ , Н) за счет довольно высоких физико-химических критериев поверхностной активности: дипольного момента ( $\mu$ ), диэлектрической проницаемости ( $\xi$ ). Кроме того, активированные молекулы новых биоматериалов повышают способность к химическим реакциям в энергетически активированном смазывающем слое граничной пленки узлов трения, в частности, к реакции олигомеризации, конденсации, комплексообразования и др. [1, 5, 6, 8–10, 13].

По своей структуре граничная пленка между поверхностями узла трения представляет собой специфический по функциональным свойствам квазитвердый промежуточный слой типа «твердое тело — квазитвердая эвтектика — твердое тело» толщиной примерно 1–15 нм, ориентированный в направлении трения. Механизм образования такой пленки можно предста-

вить как последовательный физико-химический процесс ее формирования, состоящий из следующих этапов:

— приработка, когда за счет деформации сдвига «снимается» оксидно-гидроксидный поверхностный слой металла (Me) с равномерным распределением высокодисперсных частиц  $Me_2O_z-Me(OH)_z$  в смазывающей среде (где  $z$  — степень окисления дисперсных Me);

— трибохимическое взаимодействие между поверхностно-активными (функциональными) центрами смазывающих композиций (базовых масел + присадок + добавок + компонентов) и ювенильно-активированной поверхностью металлов (особенно между микротрещинами и дефектами кристаллов) с первоначальным образованием поверхностных соединений типов металлокомплексов, олигомерных продуктов, солей ВЖК, продуктов каталитической конденсации и т.д.;

— формирование специфической по строению и свойствам пленки под условным названием «сервовитно-эвтектической» с участием диффузионных и адсорбционных эффектов.

Такая сервовитно-эвтектическая пленка за счет своей энергетической и нагрузочной стабильности обеспечивает высокие функциональные свойства и триботехнические показатели работы трибосистем. Особенно высокие показатели во всем диапазоне напряжений и температур проявляют пленки, образуемые смазочными композициями, легированными комплексобразующими присадками, добавками и компонентами. Такие пленки почти не имеют межфазных границ с трущимися поверхностями, имеют высокую пористость, адсорбционно-прочное удерживают в своей коллоидной среде все компоненты, диффузионно связанные с поверхностями, и обмениваются между ними наночастицами. Они характеризуются слабыми усилиями сдвига и поэтому не способны к дефекту наклепа, обеспечивают низкие значения коэффициента трения при высоких значениях ГЛБ взаимодействия «пленка — поверхность» без деформации поверхностей (то есть с высокой износостойкостью).

Наночастицы продуктов износа металла достаточно активированы и покрываются адсорбционным слоем ПАВ. Такие частицы (мицеллы) несут на себе электрический заряд и под его действием сосредотачиваются в зазорах, а также могут переноситься с одной поверхности трения на другую, схватываясь с ними и не вызывая их повреждений. Кроме того, сервовитно-эвтектическая пленка является активным катализатором процессов олигомеризации и

конденсации, которые инициируются свободными радикалами органических веществ, возникающими в процессе трибодеструкции смазочного материала.

Среди разработанных нами методов и технологических процессов (рис.1, пп.1–8) заслуживают особого внимания процессы первичной переработки масел: метанолиз, глицеролиз, гликолиз и трансэтерификация масел, которые позволяют получать полифункциональные промежуточные и целевые биопродукты отраслей смазочных и полимерных материалов, а также их оптимизированных композиций. Например, полученные в процессе метанолиза ТРМ метиловые эстеры высших жирных кислот (ВЖК), производных от определенных масел с условными названиями «мерол» и «месол», можно использовать в качестве: а) биотоплив (дизельного и котельного), которые хорошо совмещаются с минеральным топливом, а также технических жидкостей и растворителей; б) промежуточных биопродуктов для дальнейшей переработки в разных отраслях промышленности.

Предложенные нами и экспериментально проверенные принципиально новые методы целенаправленного модифицирования структурно и функционально несовершенных растительных масел должны послужить основой для разработки технологических процессов получения биосинтетических по строению и экологически безопасных (биоразлагаемых) материалов широкого ассортимента и полифункционального назначения. Экспериментально подтвержденная эффективность разработанных методов модифицирования структур масел убеждает в целесообразности и актуальности перехода от методов к технологиям и технологическим схемам (с подобранным оборудованием) самых важных перспективных процессов:

1) этанол- или (и) диэтаноламидирование масел с получением соответствующих этаноламидов ВЖК как поверхностно-активных биомасел, которые на следующем этапе можно оксисилировать с превращением в неионогенные био-ПАВ или биомономеры;

2) каталитическое межмолекулярное трансэтерифицирование и композиций ТРМ, и растительных масел с промышленно известными эстерами или диэстерами с получением новых базовых биомасел эстерной структуры;

3) алкоголиз растительных масел и композиционных масел (компомасел) с использованием щелочного и кислотного катализа в зависимости от типов промышленных спиртов: а) изоструктурных первичных спиртов с  $t_{кип} > 110$  °С с получением технических био жидкостей

с  $t_{зам} < -(40-50)$  °С (например, как компонентов авиакеросинов); б) глицеролиз масел и компомасел, в том числе вторичным (после получения биотоплива) глицерином с получением биомасел типа 2-окси-диацилоглицеринов как промежуточных продуктов их переработки на биомасла-присадки; в) гликолиз масел и компомасел промышленно доступными гликолями, например, этилен-, диэтилен-, неопентил-гликолями с получением композиционных базовых биомасел.

Среди разработанных нами технологических процессов и внедренных в производство на основе утвержденной необходимой технологической и санитарно-гигиенической документации следует отметить: а) переработку рапсола (реже соеола-гм) или других, в том числе и низкокачественных растительных масел, на смазочно-охлаждающие технологические средства (СмОСр) для обработки металлов с определяющими их свойствами: производство в форме композиционной пластической пасты; полифункциональность относительно процессов обработки; легкость приготовления трех типов СмОСр); наличие в составе композиций необходимых присадок; высокая биоразлагаемость и др.; б) сульфидирование ТРМ и биотоплива, то есть метиловых или этиловых эстеров ВЖК, а также их оптимизированных растворов, глицеролизированных масел или компомасел с получением ряда биоприсадок ( $-S-$ ,  $-SP-$ ,  $-SPN-$ ,  $-SPB-$ ) к смазочным композициям и СмОСр для обработки металлов, причем полифункционального действия [9, 10, 13, 15].

Исследования показали, что наиболее рациональным направлением использования ТРМ является их комплексная переработка по схеме четырехмодульного проекта (рис.2), который имеет такие преимущества: а) предусматривает использование базовых ТРМ (рапсола, соеола-гм) по двум вариантам переработки: как индивидуальных масел и как их оптимизированных композиций (компомасел) по принципу замкнутого, безотходного цикла; б) позволяет не только технико-экономическое планирование производства довольно широкого ассортимента промежуточных и целевых продуктов переработки растительных масел, а и постоянно обновлять и оптимизировать его; в) обеспечивает мобильность и вариативность переработанных технологий в широких границах изменения их номенклатуры и мощностей (от малой до средней и дальше); г) предусматривает полифункциональность перерабатывающих технологий, которые опираются на простоту, доступность и однотипность внедренных процессов, агрегатов,

установок, а следовательно, требует умеренных капиталовложений; д) дает возможность приблизить переработку ТРМ на промежуточные продукты и материалы к поставщикам масел и потребителям продукции, которые чаще должны быть участниками единого перерабатываю-

щего комплекса: от получения масел до производства и использования целевых отраслевых материалов.

Таким образом, при условиях модульного проекта достигаются практически полная взаимосвязь и безотходность, а следовательно, и

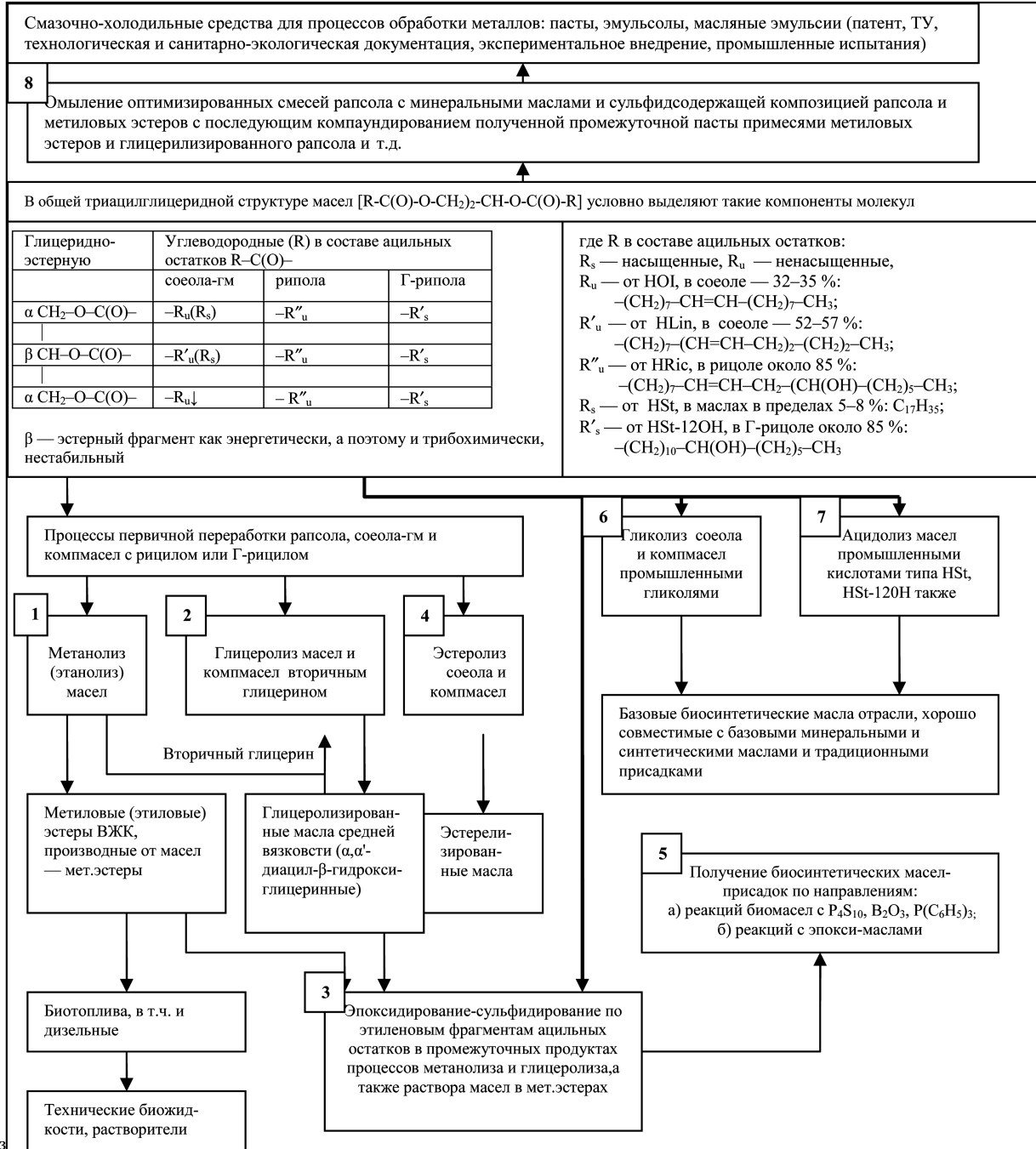


Рис.1. Структурно-логическая схема наиболее целесообразных химико-технологических методов модифицирования структуры растительных масел и получение новых биосинтетических продуктов широкого ассортимента и назначения.

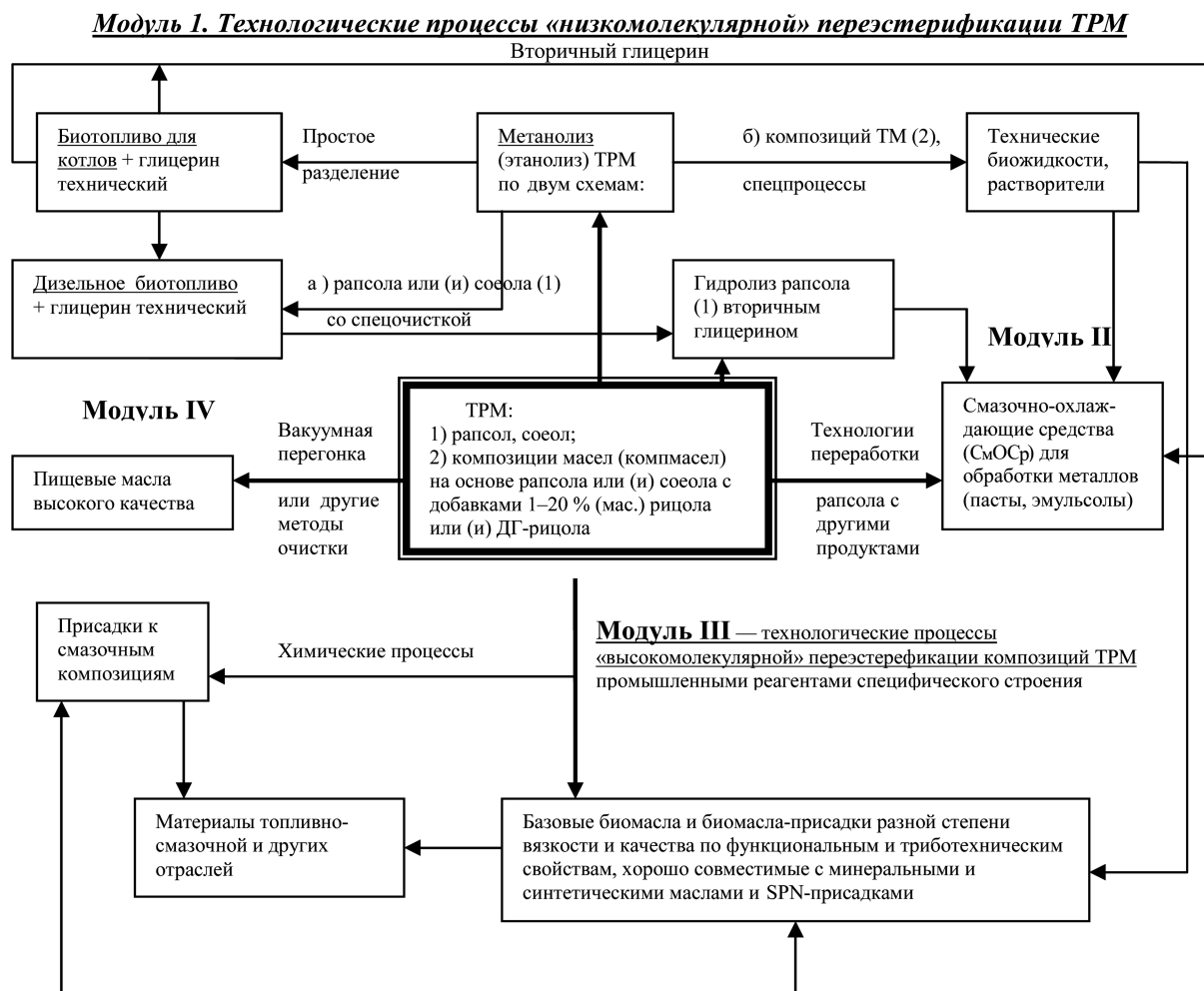


Рис.2. Структурно-системная модель проекта комплексной переработки технических масел на топливно-смазочные биоматериалы.

экологическая безопасность всего цикла комплексной переработки масел [7–10, 12–15].

Исследование функциональных свойств исходных масел и полученных из них биосинтетических материалов начинали с изучения самых важных их характеристик — вязкостно-температурных зависимостей. Анализ рис.3 дает возможность сравнивать полученные результаты для собственно ТРМ (прямые 1–3), одной из композиций (прямая 4), а также полученных целевых биопродуктов, производных от масел. Из него видно, что и сами ТРМ, и их композиции оптимизированного состава (компомасла), как и все новые биосинтетические масла, полученные химическим модифицированием их, имеют благоприятные вязкостно-температурные зависимости (малые углы наклона соответствующих графических зависимостей  $v = f(t)$  в форме прямых к оси абсцисс) в сравнении с

рапсолом и сульфидированным до 6 % (мас.) содержания S рапсолом-6S, а также с традиционными маслами. Если к этой определяющей особенности масел как возобновляемому и экологически чистому сырью добавить еще и возможность получения на их основе довольно широкого ассортимента биомасел, биомасел-присадок и технических биожидкостей разноуровневых вязкостно-температурных характеристик (от низковязкостных жидкостей до высоковязкостных масел), то становятся очевидными мотивы выбора нами именно технических масел как ведущего сырья в технологиях переработки их на смазочные биоматериалы [8, 11, 14, 15].

Сульфидирование растворов рапсола (или соеола-гм) эстерами ВЖК (эст-ВЖК), получаемых алкоголизом ТРМ, позволяет получать новый тип биомасел — биомасел-присадок (S-, SP- или SPN-присадок), например, «рапсол-,

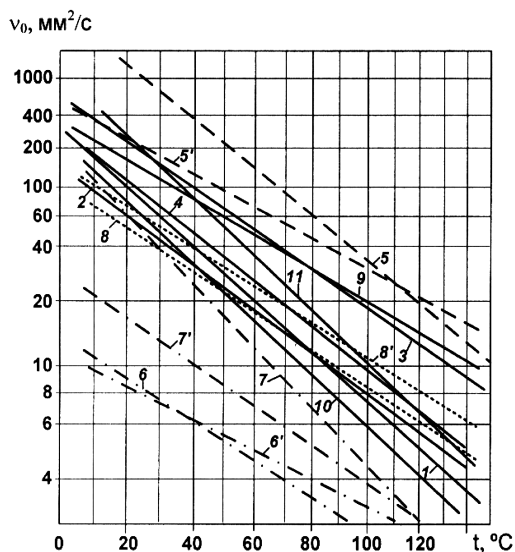


Рис.3. Вязкостно-температурные характеристики технических масел: 1 – рапсового (рапсол); 2 – соевого (соеол-гм); 3 – рицинового (рицол); 4 – смеси рапсола с 20 % (мас.) рецола – рапс-рецола-20; сульфидированных масел; 5, 5' – алколизированных масел рипсола-6S и соеола-6S; 6, 6' – сульфидированных метиловых эстеров (ме-) рапсового-мерола и соевого-месола; 7, 7' – глицерилизованных масел мерсола-6S и мессола-6S; 8 – соевого-глицесола, 8' – глицесоерола-20; 9 – традиционных базовых масел без присадок диэтилен (ДЕ)-глицолизированного соерола-20-ДЕ-глицосоерола-20; 10 – I-20A (минерального); 11 – ХС-40 (синтетического).

эст-, ВЖК-nS» (здесь n – содержание сульфидной серы до 16 % (мас.)) с более благоприятными вязкостно-температурными характеристиками и регулируемым содержанием присадочных компонентов.

Триботехнические испытания масел и смазочных композиций на их основе проводили на четырехшариковой машине трения, при этом определяли наиболее важные показатели трибологических свойств, в частности, противоизносных: а) диаметр пятен изнашивания ( $d_{изн}$ ) шариков из стали ШХ15 при условии осевой нагрузки 200 Н, продолжительности испытания 4 ч при скорости 1440 об/мин; б) критическую нагрузку ( $P_{кр}$ ), которая характеризует границы перехода от режима нормального износа к режиму поврежденности (резкое разрастание  $d_{изн}$ ); в) нагрузку сваривания ( $P_{св}$ ), с достижением которой наступает катастрофическое разрушение смазочной пленки (режим заедания).

Антифрикционные свойства масел и смазочных композиций оценивали температурным методом по ГОСТ 23.221-84 на специальной машине трения КТ-2. Испытание заключалось в ступенчатом поднимании температуры от 20 до 350 °C с одновременным измерением коэффициентов трения ( $f$ ). В качестве критериев тем-

пературной стойкости были выбраны: а) критическая температура ( $T_{кр}$ ) как минимальная объемная температура масел, при которой происходит резкий рост коэффициента трения за счет начала процесса физической десорбции молекул ПАВ или молекул новых биомасел, которые образуют граничную смазочную пленку; б) температура химической модификации ( $T_{хм}$ ), при которой заканчивается скачкообразное изменение коэффициента трения с переходом в режим плавного скольжения как результат соответствующих трибохимических реакций с образованием стабильных пленок (сервоитной или трибополимерной) необходимой толщины ( $h$ ), как правило, в границах 2–5 нм [1, 6, 7, 14, 15].

Триботехнические испытания разработанных нами оптимизированных композиций минеральных масел типа I-20 А, I-30 А, I-40 А, АУ и др. с новыми биомаслами, которые характеризуются оптимальными числами ГЛБ в пределах 3,5–6,0, а также композиций, которые получают химической модификацией смеси соеола и 20 % (мас.) рицола (то есть соерицола-20), убедительно доказали, что за счет хорошей совместимости обоих типов масел можно значительно улучшить главные функциональные свойства, в частности, трибохимические на уровне поверхностной активности и способность к химическому взаимодействию, а также большинство эксплуатационных показателей (рис.4). При этом достигается сбалансированность смачивающей и моющей функций биомасел по отношению к поверхности трения благодаря достижению оптимального значения числа ГЛБ, эмульгирующей и диспергирующей функции по отношению к объему смазывающей среды. Пластифицирующая функция новых биомасел, а также композиций на их основе проявляется в способности модифицированного поверхностного слоя контактирующих материалов к пластичной деформации со снижением сдвиговых усилий и обеспечением необходимых противозадирных и противоизносных свойств [1, 6, 13].

Если масляная среда проявляет достаточную химическую активность (как в случае созданных нами новых биомасел-присадок) и если масла содержат в своей структуре полярные функциональные группы ( $-CH_2-CH=CH-$ )<sub>2</sub>...  $CH(OH)-CH_2-CH=CH-$ ...,  $-S-$ ,  $-S-S-$ ,  $OR-$ ,  $-OH$ ,  $-C(O)-O-$ , эпоксигруппы и другие группы, то такая среда легко поддается каталитическому влиянию атомов металла и его оксидной пленки на активированных поверхностях трения и в объеме смазывающей пленки. Весь этот комплекс факторов влияния на масляную пленку порождает в ней соответствующие трибохи-

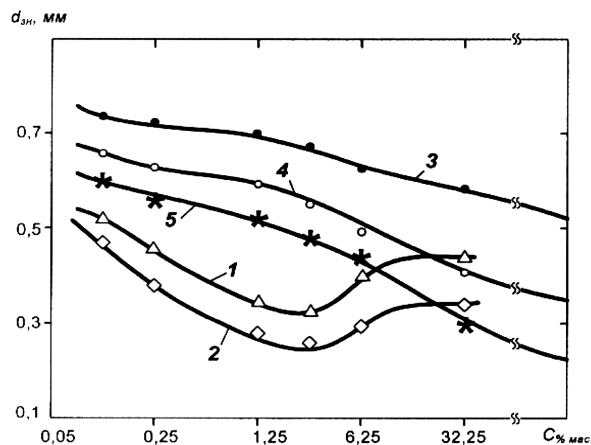


Рис. 4. Влияние природы поверхностно-активных гидроксикарбоновых кислот и новых полярных биомасел, а также их содержания в смазочных композициях на основе минерального масла I-20A, на их противоизносные свойства: 1 — 12-гидроксистеариновой кислоты (HSt-12OH); 2 — радицоловой кислоты (HRic); 3 — соерицоло-20; 4 — глицеролизированного соерицоло-20-глицесоеирола-20; 5 — гликолизированного соерицоло-20-ДЕ-глицесоеирола-20.

мические процессы: сначала типа хемосорбции, а потом взаимодействие типа химических реакций полимеризации или поликонденсации, комплексообразования и т.п. — с образованием высоковязкозных, коллоидно-стабильных олигомерных продуктов, а также образование соединений типа  $\pi$ -комплексов металлов (на ювенильных металлических поверхностях узлов трения). Все эти и другие продукты энергетически способны участвовать в формировании на базе начальных граничных пленок энергетически стойких сервовитных или трибополимерных пленок, которые значительно улучшают триботехнические показатели работы узлов трения [1, 5, 6, 8, 11, 15].

Исследовано влияние такого ведущего в трибохимии фактора введения масел в узлах трения, как поверхностная активность и полярность их молекулярных структур на эксплуатационные свойства [8–10]. Важно было сравнить влияние этого фактора на процессы трения известных поверхностно-активных соединений, в частности, 12-гидроксистеариновой  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)-\text{COOH}$  и радицоловой  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$  кислот и новых биомасел-присадок (см. рис. 4).

Результаты исследований показывают, что гидроксикарбоновые кислоты являются эффективными противоизносными, но коррозионно-активными присадками в узком интервале их содержания (1–4 % (мас.)), а новые масла, в частности, глицесорол-20 и ДЕ-глицесорол-20

проявляют противоизносную эффективность как базовые биомасла-присадки к достаточно инертным минеральным маслам при условии содержания их более 10 % (мас.), то есть в качестве компонента, и исполняют две важные функции: материалосберегающую и трибохимически активизирующую [11, 13–15].

### Выводы

Доказана актуальность расширения сырьевой базы производства новых биосинтетических продуктов отрасли топливно-синтетических материалов (биотоплив, технических биожидкостей, базовых биомасел и биомасел-присадок, промежуточных продуктов, мономеров и т.п.) за счет возобновляемого и экологически безопасного сырья — технических растительных масел. Обоснованы с технико-экономической и экологической точек зрения направления рациональной комплексной переработки этих масел на принципиально новую группу материалов — биосинтетических, которые отличаются от минеральных масел лучшими функциональными свойствами и высокой трибохимической активностью. Показано, что достижение высокой поверхностной активности и полярности молекул биомасел обеспечивает соответствующую и необходимую трибохимически функциональную активность смазочных композиций на основе таких биомасел в процессе их эксплуатации в узлах трения с обеспечением высоких триботехнических показателей. Разработаны системные модели проектов переработки технических растительных масел на основе всесторонне исследованного перечня оптимизированных направлений, методов и технологий процессов. Предложена структурно-логическая схема, которая объясняет химико-технологическую сущность и мотивационные аспекты выбора направлений, методов и технологий модифицирования структуры технических растительных масел. Результаты анализа вязкостно-температурных зависимостей биоматериалов и результатов триботехнических их исследований подтверждают эффективность и рациональность получения и использования биомасел и смазочных композиций в узлах трения.

### Список литературы

1. Кламанин Д. Смазки и родственные продукты. — М.: Химия, 1988. — 487 с.
2. Stepina V., Vesely V. Lubricants and special fluids. — Amsterdam; London; New York; Tokio, 1992. — 700 p.
3. Lubricants and lubrication. Ed. by TR. Mang and W. Dresel. — Wiley — VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2006. — 586 p.



4. Mortier R.M., Orzulik S.T. Chemistry and technology of Lubricants. — Glasgow : Ens. Blackie and Son Ltd., 1997. — 610 p.
5. Rudnick L.R. Lubricant Additives : Chemistry and Application. — New York, 2003. — 550 p.
6. Rudnick L.R. Synthetics, Mineral Oils and Bio-Based Fluids. — New York, 2005. — 680 p.
7. Кириченко В.І., Полумбрик О.М., Кириченко В.І. Хіміко-технологічні аспекти комплексної переробки технічних олій // Вопр. хімії и хім. технології. — 2008. — № 1. — С. 141–144.
8. Кириченко В.І., Полумбрик О.М., Кириченко В.І. Особливості системного підходу до комплексної переробки соєвої олії // Хім. пром-сть України. — 2008. — № 5. — С. 14–22.
9. Кириченко В.І., Кириченко Л.М. Биосинтетические материалы из технических масел в контексте энерго- и ресурсосберегающих технологий // Масло-жировой комплекс. Ч. 1. — 2009. — № 1. — С. 49–54.
10. Кириченко В.І., Кириченко Л.М. Биосинтетические материалы из технических масел в контексте энерго- и ресурсосберегающих технологий // Масло-жировой комплекс. Ч. 2. — 2009. — № 2. — С. 37–42.
11. Кириченко В.І., Полумбрик О.М., Кириченко В.І. Триботехнічні аспекти використання технічних олій в галузі мастильних матеріалів // Вопр. хімії и хім. технології. — 2006. — № 5. — С. 194–200.
12. Кириченко В.І., Полумбрик О.М., Кириченко В.І. Переестерифікація технічних олій олігомерними гліколями як напрямок її переробки // Вопр. хімії и хім. технології. — 2007. — № 6. — С. 102–107.
13. Кириченко В.І., Полумбрик О.М., Кириченко В.І. Якісні біоматеріали із технічних олій : Стан і перспективи переробки // Хім. пром-сть України. — 2008. — № 3. — С. 9–18.
14. Пат. 84484 Укр., МПК<sup>8</sup> С 10 М 177/00, 105/00; С 07 С 67/00, С 11 С 3/00. Спосіб одержання базових для галузі ММ біосинтетичних олів / В.В.Кириченко, В.І.Кириченко. — Опубл. 27.10.08, Бюл. № 20.
15. Пат. 91623 Укр., МПК<sup>8</sup> С 10 М 177/00, 111/00, 141/00; С 07 С 67/00, 319/00. Спосіб одержання базових для галузі ММ біосинтетичних олів-присадок / В.В.Кириченко, В.І.Кириченко. — Опубл. 25.06.10, Бюл. № 12.

Поступила в редакцію 22.07.13

**Кириченко В.І.<sup>1</sup>**, канд. хім. наук, докт. пед. наук, проф., **Бойченко С.В.<sup>2</sup>**,  
докт. техн. наук, проф., **Кириченко В.В.<sup>3</sup>**, канд. техн. наук,  
**Нездоровін В.П.<sup>1</sup>**, канд. хім. наук

<sup>1</sup> **Хмельницький національний університет**

вул. Інститутська, 11, 29016 Хмельницький, Україна, e-mail: kirichenko1940@qmail.com

<sup>2</sup> **Національний авіаційний університет, Київ**

просп. Комарова, 1, 03058 Київ, Україна, e-mail: chemmotology@ukr.net

<sup>3</sup> **УкрНДІНП «Масма», Київ**

пр. Палладіна, 46, 03680 Київ, Україна, e-mail: info@masma.ua

## Комплексна переробка технічних рослинних масел : Концепція, методи та технології

Розглянуто комплексну переробку технічних рослинних масел на базові масла для виробництва мастильних матеріалів нового типу — біосинтетичних, зокрема, біомасла, поліфункціональні біомасла-присадки, технічні рідини, біомономери та ін. Розроблено системні моделі проектів переробки технічних рослинних масел на базі всебічно дослідженого переліку оптимізованих напрямків, методів та технологій процесів. Запропоновано структурно-логічну схему, яка пояснює хіміко-технологічну суть та мотиваційні аспекти вибору напрямків, методів та технологій модифікування структури технічних рослинних масел. Результати аналізу в'язкісно-температурних залежностей біоматеріалів та результатів триботехнічних їх досліджень підтверджують ефективність та раціональність одержання та використання біомасел та мастильних композицій у вузлах тертя. *Библ. 15, рис. 4.*

**Ключові слова:** технічні рослинні масла, біомасла, біомасла-присадки.

**Kirichenko V.I.<sup>1</sup>**, Doctor of Pedagogical Science, Candidate of Chemical Science, Professor, **Boichenko S.V.<sup>2</sup>**, Doctor of Technical Science, Professor, **Kirichenko V.V.<sup>3</sup>**, Candidate of Technical Science, **Nezdorovin V.P.<sup>1</sup>**, Candidate of Chemical Science

<sup>1</sup> **Khmelnitskiy National University, Khmelnytskyi**

11, Institutskaya, 29016 Khmelnytskyi, Ukraine, e-mail: kirichenko1940@qmail.com

<sup>2</sup> **National Aviation University, Kiev**

1, Kosmonavt Komarov Ave., 03058 Kiev, Ukraine, e-mail: chemmotology@ukr.net

<sup>3</sup> **State owned Enterprise Ukrainien S&R Institute of Crude Oil Refining Industry «MASMA», Kiev**

46, Palladin Ave., 03680 Kiev, Ukraine, e-mail: info@masma.ua

## Complex Treatment of Technical Plant Oils : Concept, Methods and Technologies

Complex treatment of technical plant oils into basic oils for new type lubricants manufacture – biosynthetics, such as: bio-oil, multifunctional bio-oils additives, technical fuels, bio-monomers, etc. is considered. The system models of the treatment projects for technical plant oils on the basis of detailed investigated list of optimized concepts, methods and technological processes are developed. The structural and logic circuit for chemical-technology idea and trends selection motives explanation, the methods and technologies of technical plant oils structure modification is proposed. The results of viscosity and temperature dependences of bio-materials and tribotechnical tests confirm the efficiency and rationality of bio-oils manufacture and application the same way as lubricants compositions in frictional units. *Bibl. 15, Fig. 4.*

**Key words:** technical plant oils, bio-oils, bio-oils-additives.

### References

1. Klamanin D. (1988). Lubricants and similar products. Moscow : Khimiya, 487 p. (Rus.)
2. Stepina V., Vesely V. (1992). Lubricants and special fluids. Amsterdam; London; New York; Tokio, 700 p.
3. Lubricants and lubrication. Ed. by TR. Mang and W. Dresel. – Wiley – VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2006. – 586 p.
4. Mortier R.M., Orzulik S.T. (1997). Chemistry and technology of Lubricants. Glasgow : Ens. Blackie and Son Ltd., 610 p.
5. Rudnick L.R. (2003). Lubricant Additives : Chemistry and Application. New York, 550 p.
6. Rudnick L.R. (2005). Synthetics, Mineral Oils and Bio-Based Fluids. New York, 680 p.
7. Kirichenko V.I., Polumbryk O.M., Kirichenko V.V. (2008). Chemical-technological aspects of complex processing of technical oils. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, (1), pp. 141–144. (Ukr.)
8. Kirichenko V.I., Polumbryk O.M., Kirichenko V.V. (2008). Peculiarities of system approach to complex processing of soybean oil. *Khimichna promyslovist' Ukrainy*, (5), pp. 14–22. (Ukr.)
9. Kirichenko V.I., Polumbryk O.M., Kirichenko V.V. (2009). Biosynthetic materials from technical oils in the context of energy and resource saving technologies. Pt. 1. *Maslo-zhirovoi complex*, 1 (24), pp. 49–54. (Ukr.)
10. Kirichenko V.I., Polumbryk O.M., Kirichenko V.V. (2009). Biosynthetic materials from technical oils in the context of energy and resource saving technologies. Pt. 2. *Maslo-zhirovoi complex*, 2 (25), pp. 37–42. (Ukr.)
11. Kirichenko V.I., Polumbryk O.M., Kirichenko V.V. (2006). Tribotechnical aspects of technical oils application in sphere of lubricating materials. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, (5), pp. 194–200. (Ukr.)
12. Kirichenko V.I., Polumbryk O.M., Kirichenko V.V. (2007). Esterification of technical oils with oligomer glycols as a direction of its processing. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, (6), pp. 102–107. (Ukr.)
13. Kirichenko V.I., Polumbryk O.M., Kirichenko V.V. (2008). High-quality biomaterials from technical oils : State and perspectives of processing. *Khimichna promyslovist' Ukrainy*, (3), pp. 9–18. (Ukr.)
14. Pat. 84484 UA, IC<sup>8</sup> C 10 M 177/00, 105/00; C 07 C 67/00, C 11 C 3/00. The way of obtaining biosynthetic oils, basic for sphere of lubricating materials / V.I.Kirichenko, V.V.Kirichenko. – Publ. 27.10.08, Bul. № 20. (Ukr.)
15. Pat. 91623 UA, IC<sup>8</sup> C 10 M 177/00, 111/00, 141/00; C 07 C 67/00, 319/00. The way of obtaining biosynthetic oils-additives, basic for sphere of lubricating materials / V.I.Kirichenko, V.V. Kirichenko. – Publ. 25.06.10, Bul. № 12. (Ukr.)

Received July 22, 2013