

6
А-60

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ
У С С Р

ДНЕПРОПЕТРОВСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ им. Ф. Э. ДЗЕРЖИНСКОГО

Ю. В. БОНДАРЧУК

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ
МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ И ВОЗМОЖНОСТЕЙ
ЕГО ТОРМОЖЕНИЯ ДОБАВКАМИ
НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ

(Диссертация написана на русском языке)

Специальность 05.343 — технология тяжелого (основного)
органического синтеза

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Днепропетровск
1971

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ
У С С Р

ДНЕПРОПЕТРОВСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ им. Ф. Э. ДЗЕРЖИНСКОГО

Ю. В. БОНДАРЧУК

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ
МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ И ВОЗМОЖНОСТЕЙ
ЕГО ТОРМОЖЕНИЯ ДОБАВКАМИ
НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ

(Диссертация написана на русском языке)

Специальность: 05.343 — технология тяжелого (основного)
органического синтеза

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Днепропетровск
1971



Работа выполнена на кафедре общей химии Севастопольского приборостроительного института.

Научный руководитель — доктор химических наук, профессор **В. П. БАРАННИК**.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор **А. С. АФАНАСЬЕВ**

доктор химических наук, профессор **С. И. БУРМИСТРОВ**

Ведущее предприятие указано в решении Ученого Совета.

Автореферат разослан «24» декабря 1971 г.

Защита диссертации состоится «6» марта 1972 г.

на заседании Ученого Совета Днепропетровского химико-технологического института им. Ф. Э. Дзержинского. (Днепропетровск-5, ГСП-44, проспект Гагарина, № 8).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ученый секретарь Совета

доцент

Г. Г. МОТЯГИНА

Современный технический прогресс связан с повышением производительности машин, форсированием их рабочих режимов, а это ускоряет окисление смазочных масел, в результате чего резко снижается их качество. Образующиеся продукты окисления приводят к коррозионному износу деталей, выделению лака, осадка и нагара, ухудшающих условия работы двигателя; возникает необходимость частой смены масла. В связи с этим большое значение для продления срока службы машин и улучшения их технико-экономических показателей имеет повышение стабильности смазочных материалов.

Наиболее целесообразно решать эту задачу применением антиокислителей. Так как используемые маслорастворимые присадки термически малостабильны, перспективна разработка твердых ингибиторов, работоспособных в широком диапазоне температур.

Для решения проблем применения масел, подбора ингибиторов и внедрения их в эксплуатацию становится необходимым тщательное изучение химизма окислительного процесса, создание методов, которые дают возможность в короткие сроки при небольших затратах исследуемых масел надежно оценивать их эксплуатационные свойства.

В связи с большой актуальностью вопросов, связанных с применением смазочных материалов, в настоящей работе была поставлена задача разработки метода, позволяющего достаточно разносторонне исследовать некоторые кинетические закономерности процесса окисления минеральных масел в присутствии различных добавок; ускоряющих или замедляющих процесс, и предпринята попытка объяснения причин их действия.

С помощью разработанного метода были проведены исследования по определению термоокислительной стабильности ряда минеральных масел различного углеводородного состава, эффективности некоторых растворимых присадок, возможности применения щелочей, щелочных металлов и их сплавов для торможения окислительного процесса, изучено влияние ингибиторов на испаряемость смазочных материалов. Работа состоит из семи глав.

В первой главе изложены современные представления о цепном процессе окисления углеводородов масел и механизме действия ингибиторов, рассмотрены причины, которые определяют скорость реакции. Показано влияние перекисных соединений, являющихся промежуточными продуктами процесса и ответственных за вырожденные разветвления цепи, на темп окисления и концентрацию конечных продуктов.

Вторая глава посвящена обзору применяемых методов исследования процессов окисления минеральных масел и анализу их основных недостатков. На основании литературных данных обсуждается вопрос о обоснованном выборе показателей, характеризующих окисляемость масел и эффективность ингибиторов.

В результате анализа существующих способов оценки стабильности масел предлагается усовершенствованный метод исследования процессов окисления минеральных масел, который описан в третьей главе.

В четвертой главе представлены результаты исследования кинетических закономерностей окислительного процесса, термоокислительной стабильности масел различного углеводородного состава и эффективности ингибиторов. Показана возможность применения разработанного метода для изучения указанных вопросов.

В пятой главе рассмотрено влияние щелочных соединений на окисление минеральных масел. Обсуждается возможность торможения окислительного процесса с помощью небольших добавок этих веществ.

Шестая глава посвящена исследованию эффективности твердых ингибиторов. Показан сложный характер влияния различных добавок щелочных металлов и их сплава на кинетику окислительного процесса.

В седьмой главе рассмотрены вопросы торможения ингибиторами окисления испаряемости минеральных масел.

Диссертация изложена на 158 страницах машинописи, содержит 16 таблиц, 58 рисунков и список использованных литературных источников из 230 наименований трудов отечественных и зарубежных авторов.

СПОСОБ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ

Для успешного решения вопросов, связанных с использованием смазочных материалов и подбором ингибиторов, необ-

ходимы обоснованные методы исследования процессов окисления минеральных масел.

Масла в процессе их применения окисляются, поглощая кислород воздуха, с образованием промежуточных продуктов гидроперекисей, образующих, в свою очередь, при разложении кислоты, воду, спирты, альдегиды, кетоны и т. д., которые в ходе дальнейших превращений приводят к выделению осадков, нарастанию вязкости и кислотности масел. При этом выделяются газообразные и летучие продукты: водород, окись и двуокись углерода, вода, предельные углеводороды. Поэтому разработанный нами метод исследования процессов окисления масел включает комплекс соответствующих показателей.

Согласно этому методу (авторское свидетельство 268734) испытываемые масла окисляются путем барботирования воздуха при температуре 170° , которая отвечает максимуму коррозионной активности масел. Окисляемость их определяется по поглощению кислорода, выделению газообразных и летучих продуктов окисления, накоплению перекисных соединений, обуславливающих скорость окислительного процесса. Состояние масла оценивается по показателем, характеризующим образование конечных продуктов окисления и имеющим эксплуатационное значение: количеству образовавшегося осадка, величине рН, кислотного числа и изменению вязкости и оптической плотности за время испытания.

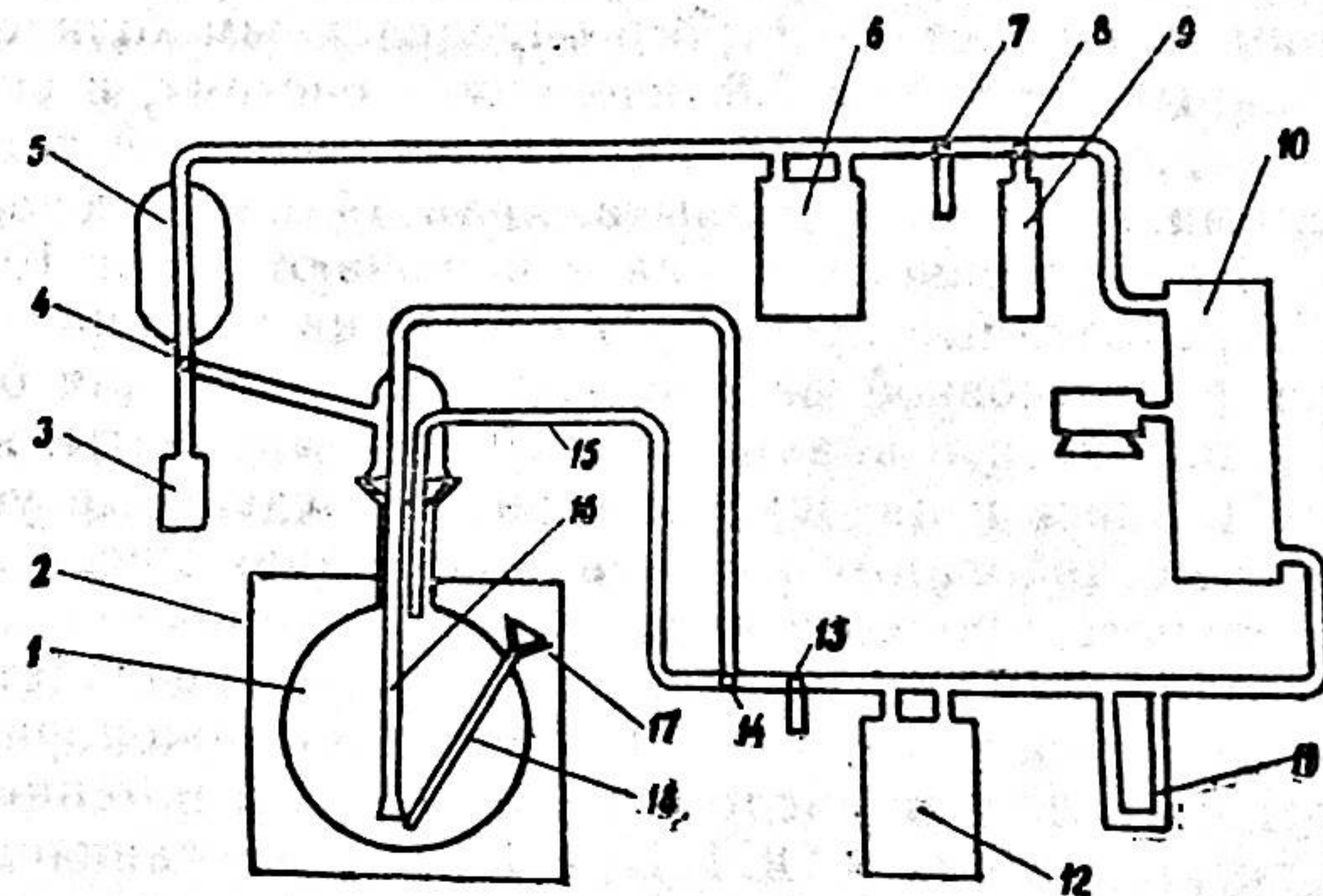


Рис. 1. Схема установки для исследования процессов окисления масел.

Для реализации описанного метода применяется установка (рис. 1), представляющая собой замкнутую систему. Циркуляция воздуха со скоростью 1,6 л/мин. осуществляется диафрагменным насосом 10, контролируется ротаметрами 11 и регулируется напряжением, подаваемым на электромотор насоса, а также величиной выходного сечения используемых ротаметров. В качестве барботера применяется мелкопористый стеклянный фильтр.

Для отбора проб масла из реакционного сосуда 1 по ходу испытания без нарушения герметичности системы служит тубус 18 с шлифованной пробкой 17, нижнее отверстие которого находится под уровнем масла. С целью анализа компонентов газовой смеси применяются газоанализаторы ВТИ и МХТИ-3, сообщаемые с системой посредством трехходового крана 13. В систему включены стеклянная 6 и эластичная полиэтиленовая буферная емкость 12, обеспечивающая постоянство давления и возможность отбора проб газовой смеси.

Реакционный сосуд 1 с навеской масла (200 г) помещается в термостат 2 и сообщается посредством шлифа с холодильником 5, где продукты испарения и летучие продукты окисления конденсируются и возвращаются в сосуд. Проверив герметичность установки, перекрывают краны 7,8 на сообщение с атмосферой и продувают систему воздухом, осушенным в хлоркальциевой трубке 9, направляя его поток с помощью трехходового крана 14 через стеклянную трубку 15. После заполнения системы строго определенным количеством воздуха закрывают краны 7,8, изолируя систему, и включают нагрев термостата. Время достижения заданной температуры принимают за начало опыта, кран 14 переключают на барботер 16 реакционного сосуда и включают насос 10.

Через определенные промежутки времени газоанализатор сообщается с установкой на время, необходимое для отбора пробы газовой смеси и анализируются ее компоненты: кислород, водород, окись и двуокись углерода, предельные углеводороды. Для исследования изменения состояния масел по ходу окислительного процесса через тубус реакционного сосуда пипеткой отбираются пробы масла (1 г) и определяется их оптическая плотность с помощью фотоэлектроколориметра ФЭК-56, рН и кислотное число в мг КОН путем потенциометрического титрования по ГОСТ 1784-47. По окончании опыта для окисленного масла определялось количество осадка (в вес. %) и кинематическая вязкость по ГОСТ 33-57.

С целью изучения кинетики образования воды, испарения

масла и летучих продуктов окисления проводится параллельный опыт, в котором холодильник посредством крана 4 сообщается с ловушкой 3, где собираются эти продукты. Определение перекисей велось иодометрически и контролировалось арсенометрическим методом в конденсированных летучих продуктах окисления, где концентрация их, согласно литературным данным и нашим наблюдениям, более высока.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА И СТАБИЛЬНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ

Разработанный метод был использован для исследования некоторых основных кинетических закономерностей процесса окисления и оценки термоокислительной стабильности ряда минеральных масел различного углеводородного состава.

В качестве объектов исследования были избраны: трансформаторное масло по ГОСТ 982-56, турбинное масло 46 (турбинное Т) по ГОСТ 32-53 и масло авиационное МС-20 по ГОСТ 1013-49.

Масла окислялись в описанной выше установке на протяжении восьми часов в присутствии эффективно катализирующей процесс медной пластины (М-2) с поверхностью 114 мм². После проведения испытания медная пластина обрабатывалась с целью удаления поверхностного слоя, подверженного изменениям, вызванным контактом металла с окисляющимся маслом и продуктами окисления.

Как и в случае индивидуальных углеводородов, окисление масел представляет собой ряд последовательных реакций и сопровождается накоплением промежуточных перекисных соединений, существенным образом влияющих на ход и кинетику процесса (рис. 2).

В начальной его стадии кислород почти полностью расходуется на их образование, и поэтому содержание других продуктов сравнительно мало. С накоплением перекисных соединений возрастает и скорость расходования этих промежуточных веществ на образование конечных продуктов, количество которых, как это видно на примере воды (кривая 3) в дальнейшем резко возрастает.

Однако по мере расходования исходных веществ (кислорода, углеводородов масла) скорость образования перекисей уменьшается, в результате чего, начиная с некоторого момента времени, не компенсируется расход последних на образование конечных продуктов. Кроме того, перекисные соедине-

ния расходуются на взаимодействие со все возрастающими количествами некоторых более стабильных продуктов реакции (альдегиды, спирты), не сопровождающееся радикальным распадом. Отмеченное сказывается на характере кривой образования перекисей, проходящей через максимум, и последующем снижении скорости образования конечных продуктов окислительного процесса.

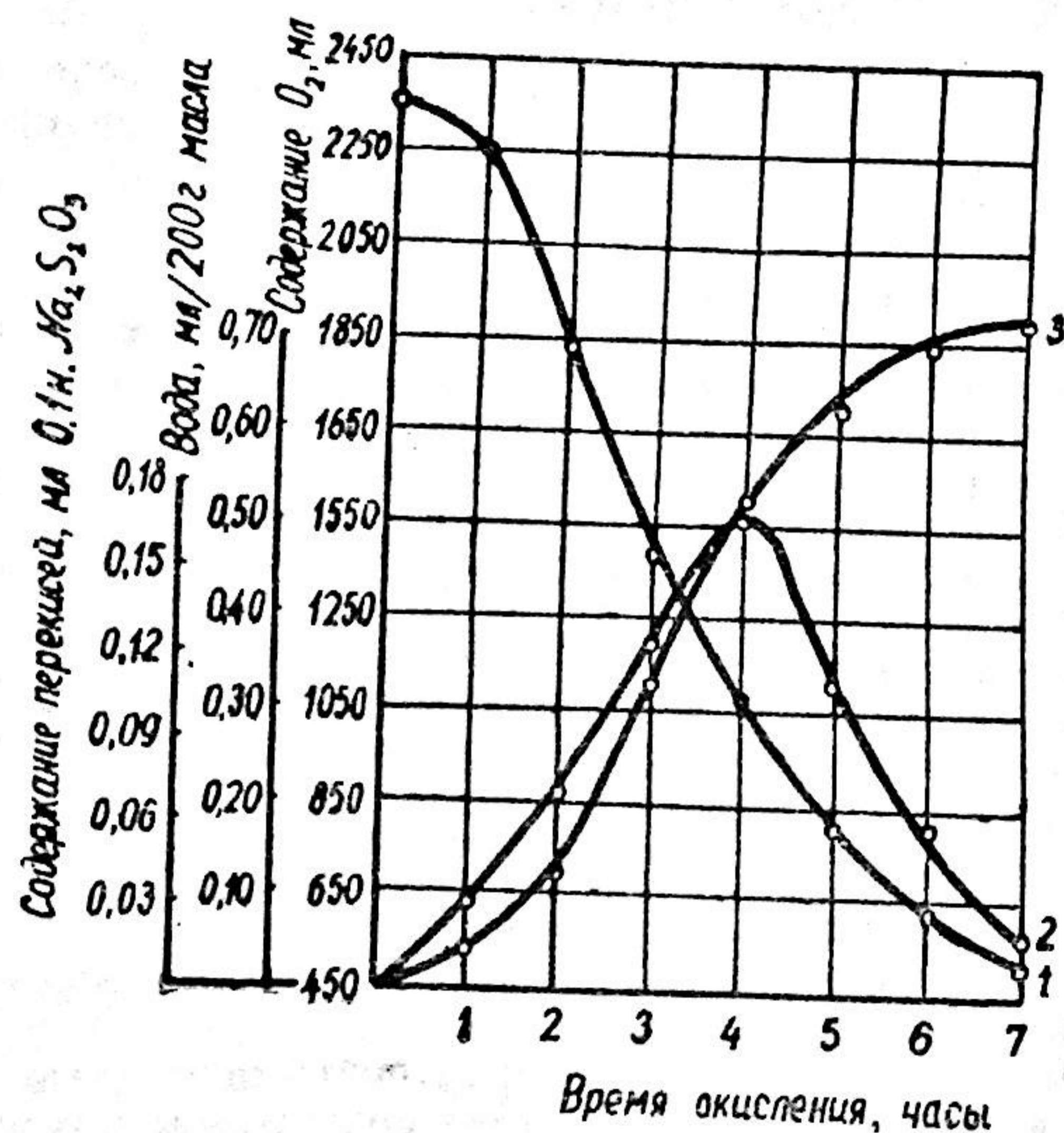


Рис. 2. Кинетические кривые для последовательности реакций процесса окисления масел (на примере трансформаторного масла): кислород (1) → перекиси (2) → вода (3).

Испытанные масла заметно отличаются по своей устойчивости к окислительному воздействию кислорода, которая определяется их углеводородным составом.

Таблица 1.

Окисляемость масел различного углеводородного состава

Испытываемые масла	Поглощено O_2 , мл на 200 г масла	Выделилось в мл на 200 г масла					Показ. окисл. масел		
		CO_2	CO	H_2	Предельные углеводороды	Вода	pH	Кислотное число, мг KOH	Осадок, вес. %
МС-20	372	17	19	0	0	0	3,26	0,27	0,070
Турбинное 46	857	40	34	0	0	следы	3,30	0,43	0,044
Трансформаторное	1880	77	98	30	20	0,72	3,80	1,13	0,284

Высокую стабильность масла МС-20 (табл. 1) можно объяснить стойкостью ароматических углеводородов, которых много в этом масле, и образованием в результате их окисления соединений фенольного характера, появляющих ингибирующие свойства. При этом процесс направляется в сторону конденсации некоторых промежуточных продуктов, что объясняет высокий процент осадка при сравнительно небольшом количестве кислот в масле.

Трансформаторное масло, имеющее значительное содержание нафтеновых углеводородов, наиболее сильно окислилось за время испытания. В газовой фазе присутствуют продукты глубокого окисления: водород и предельные углеводороды. Слабее окисляется турбинное масло, характеризующееся по сравнению с трансформаторным несколько большим содержанием ароматических и нафтеново-ароматических углеводородов.

Полученные данные дают основание считать, что применяемый метод позволяет достаточно надежно определять окисляемость минеральных масел различного состава и содержания компонентов с учетом направлений процесса и может быть использован для исследования его кинетических закономерностей.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ

Решающим моментом в подборе ингибиторов является правильная оценка их эксплуатационных свойств. Поэтому

нами было проведено исследование возможности использования разработанного метода для оценки эффективности ингибиторов окисления минеральных масел.

В качестве таковых были испытаны антиокислительные присадки: ионол (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол), ДФ-11 (диалкилтиофосфат цинка) и ИНХП-21 (бариевая соль продуктов конденсации алкилфенола с формальдегидом и аммиаком, обработанная пятисернистым фосфором). Исследовалось также действие некоторых многофункциональных присадок, проявляющих ингибирующие свойства: МОНТО-613, представляющей собой алкилфенолят бария, и ВНИИ НП-360.

Результаты исследования показывают, что ингибиторы окисления, замедляя кислородную абсорбцию (табл. II), тормозят этот процесс в различной степени, определяемой эффективностью антиокислителей. При этом применяемые присадки резко снижают скорость накопления перекисных соединений, задерживая развитие окислительного процесса; в этих условиях, естественно, снижается расход кислорода на реакцию.

Указанное влияние присадок на кинетику образования перекисей имеет значение и для торможения последующих реакций превращения этих промежуточных веществ, что сказывается на стабилизации свойств масел и уменьшении концентрации конечных продуктов процесса (табл. II).

Таблица II.

Повышение термоокислительной стабильности минеральных масел введением маслорастворимых присадок

Применяемые присадки	Поглощение кислорода, мл на 200 г масла	Ввдвдилось в мл на 200 г масла				Показатели окисленного масла			
		CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	pH	Кислое число, мг KOH	Осадок (вес, %)	Оптическая плотность
Трансформаторное масло без ингибитора	1880	77	98	30	0,72	3,8	1,13	0,284	1,21
Масло с 3 вес. % МОНТО-613	1442	106	61	14	0,42	5,0	0,43	0	0,12
Масло с 1,8 вес. % ДФ-11	209	21	18	0	0	6,8	0,17	0,019	0,29
Масло с 0,5 вес. % ионол	223	23	21	0	0	5,1	0,13	0,129	0,59
Масло с 1,2 вес. % ИНХП-21	174	18	16	0	0	3,4	0,36	0	0,23

Проведенные исследования показывают, что рассмотренные закономерности действия ингибиторов определяются их составом и свойствами и не зависят от степени инициирования окислительного процесса. Полученные результаты дают основание считать, что применяемый метод позволяет исследовать изменения кинетики окислительного процесса, вызванные применением ингибиторов, определить степень их тормозящего влияния на отдельные последовательные реакции процесса и получить разностороннюю и надежную характеристику эффективности ингибиторов с учетом особенностей их действия.

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧЕЙ НА ОКИСЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ

При окислении масел в процессе их хранения и эксплуатации образуются продукты, обладающие кислотными свойствами, которые приводят к коррозионным разрушениям контактирующих с маслами металлических поверхностей. Кроме того, в результате последующих реакций полимеризации и конденсации, идущих с участием этих соединений, образуется нерастворимый в масле осадок. Поэтому в качестве ингибиторов коррозии и осадкообразования предлагаются щелочные соединения, которые нейтрализуют образующиеся кислоты и предотвращают выделение осадка.

Так как участие щелочей в других реакциях, сопровождающих окисление масел, изучено недостаточно, нами было предпринято исследование влияния этих соединений на общий ход окислительного процесса. Для испытаний использовалось едкое кали, которое вводилось в трансформаторное масло в виде гранул цилиндрической формы, так что поверхность в см² добавок KOH (0,1 г; 0,2 г; 0,4 г; 0,6 г; 0,8 г; 4 г), отнесенная к объему окисляемого масла (в см³); соответственно составила:

$$0,348 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{см}^3; 0,519 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{см}^3; 1,04 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{см}^3; 1,56 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{см}^3; 2,08 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{см}^3; 10,4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{см}^3.$$

С целью установления общих закономерностей действия щелочных соединений изучалось их влияние как на некатализируемое окисление масел (табл. III), так и на процесс, идущий в присутствии катализаторов (табл. IV, V).

Результаты исследования, иллюстрируемые табл. III, показывают, что характер влияния щелочей на окислительный процесс определяется их содержанием в масле. Минимальные добавки щелочи производят заметное ингибирующее дейст-

Таблица III.

Влияние различных количеств щелочи на окисление трансформаторного масла

Объекты исследования	Поглощение кислорода, мл на 200 г масла	Выделилось в мл на 200 г масла				Показатели окисленного масла		
		CO ₂	CO	H ₂	Пределы-ные углеводород.	Кислот. число	Увеличение вязкости, сСт	Осадок, вес. %
Трансформаторное масло без ингибиторов	260	25	22	0	0	0,13	1,35	0,156
Масло с 4 г КОН (10,4 · 10 ⁻² см ² КОН на см ³ масла)	2140	227	75	26	22	0	1,78	0,744
(Масло с 0,4 г КОН 1,04 · 10 ⁻² см ² КОН на см ³ масла)	195	24	21	0	0	0,09	0,47	0,050

ние. Присутствие значительных количеств едкого кали вызывает резкое ускорение окислительного процесса. При этом между областью ингибирующего и катализирующего действия щелочных соединений не наблюдается резкой границы, и такой переход с увеличением их содержания в масле осуществляется постепенно.

Таблица IV.

Ингибирующая эффективность добавок едкого кали

Содержание едкого кали		Поглощение кислорода, мл на 200 г масла	Выделилось в мл на 200 г масла				Показатели окисленного масла		
в граммах	в 10 ⁻² см ² КОН на см ³ масла		CO ₂	CO	H ₂	пределы-ные углеводороды	изменение кинематич. вязкости, сСт	кислотное число, мг КОН	осадок, вес. %
Без щелочи		1880	77	98	30	20	0,80	1,13	0,284
0,8	2,08	1749	41	89	40	41	0,85	0,43	0,297
0,1	0,348	1222	63	46	4	10	0,96	0,72	0,222
0,2	0,519	964	55	45	0	0	0,62	0,48	0,141
0,4	1,04	750	41	37	0	0	0,81	0,48	0,148
0,6	1,56	684	34	30	0	0	0,91	0,41	0,151

Так как тормозящий эффект проявляется более заметно в случае окислительного процесса, идущего со значительной интенсивностью, дальнейшие исследования ингибирующего влияния щелочей, проводимые с целью определения их оптимальных добавок, проводились при катализируемом медной пластиной окислении минеральных масел.

Установлено, что введение в окисляемое масло 0,1—0,8 г едкого кали (0,348 · 10⁻² — 2,08 · 10⁻² см² КОН/см³ масла) сказывается на уменьшении кислородной абсорбции и образования газообразных продуктов окисления, улучшении состояния окисленного масла (табл. IV). Особенно заметен эффект замедления процесса при содержании в масле 0,4—0,6 г КОН (1,04 · 10⁻² — 1,56 · 10⁻² см² КОН/см³ масла). Это вызвано тем, что оптимальные добавки щелочи уменьшают скорость образования и концентрацию перекисных соединений, обуславливающих разветвление цепи, и, благодаря этому, вызывают торможение окислительного процесса.

С увеличением количества вводимой гидроокиси калия возрастает рН окисленных проб масла. Примечателен факт некоторого замедления роста рН в интервале добавок, для которых наблюдается наиболее ярко выраженный ингибирующий эффект. Это дает основание предположить, что наблюдаемое снижение скорости роста рН объясняется буферным действием перекиси вследствие увеличения концентрации ионов водорода за счет гетеролитического разложения этих промежуточных веществ, вызываемого щелочью. Действуя, повидимому, таким образом, щелочи уменьшают концентрацию перекисных соединений, замедляя окислительный процесс.

Таблица V.

Торможение окисления турбинного масла введением едкого натра

Объекты исследования	Поглощено кислорода, мл/200 г масла	Выделилось, мл на 200 г масла		Показатели окисленного масла			
		CO ₂	CO	рН	кислотн. число, мг КОН	оптическая плотн.	осадок, вес. %
Турбинное масло 46	857	40	34	3,3	0,43	1,75	0,044
Масло с 0,4 г едкого натра (1,29 · 10 ⁻² см ² NaOH на см ³ масла)	377	23	19	6,4	0,17	0,81	0,043

Для получения более общих данных о ингибирующем влиянии небольших добавок щелочей было проведено исследование действия едкого натра ($1,29 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \text{ NaOH} / \text{ см}^3 \text{ масла}$) на кинетику окисления турбинного масла, имеющего по сравнению с трансформаторным иной углеводородный состав. Оказалось (табл. V), что и в этом случае наблюдается эффективное торможение окислительного процесса.

ТВЕРДЫЕ ИНГИБИТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ

Наряду с применением растворимых присадок для повышения стабильности смазочных масел известны попытки использования твердых антиокислителей — щелочных, щелочноземельных металлов и их сплавов. Доказанным является эффективное замедление с помощью указанных добавок реакций, ведущих к образованию кислот, выделению лака и осадка. Однако наряду с этими сведениями не имеется данных о роли щелочных, щелочноземельных металлов и их сплавов в других реакциях и общем ходе окислительного процесса, что, безусловно, осложняет подбор оптимальной рецептуры твердых ингибиторов и внедрение их в эксплуатацию. В связи с этим нами были проведены исследования, имевшие целью восполнить указанный пробел.

В качестве объектов испытания были избраны: металлические натрий, литий и твердый ингибитор, представляющий собой сплав со следующим содержанием компонентов (вес. %): 1 проц. натрия, 39 проц. лития, 30 проц. магния и 30 проц. цинка. Указанные добавки вносились в испытываемое масло в виде отдельных кусков кубической, шарообразной и цилиндрической формы, так что их поверхность в см^2 , отнесенная к объему окисляемого масла в см^3 , составила:

1) для натрия:

$0,198 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{ см}^3$; $0,581 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{ см}^3$; $0,925 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{ см}^3$;
 $1,91 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{ см}^3$; $3,98 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{ см}^3$;

2) для лития: $1,02 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{ см}^3$; $1,37 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{ см}^3$;
 $2,87 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{ см}^3$; $4,03 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{ см}^3$;

3) для твердого ингибитора: $0,34 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{ см}^3$;
 $0,845 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{ см}^3$; $1,69 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{ см}^3$; $2,72 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{ см}^3$;
 $3,16 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{ см}^3$; $4,08 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{ см}^3$; $6,76 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{ см}^3$.

Результаты исследований показывают, что определенные количества щелочных металлов и их сплава замедляют окисление масел и улучшают их состояние (рис. 3, табл. VI).

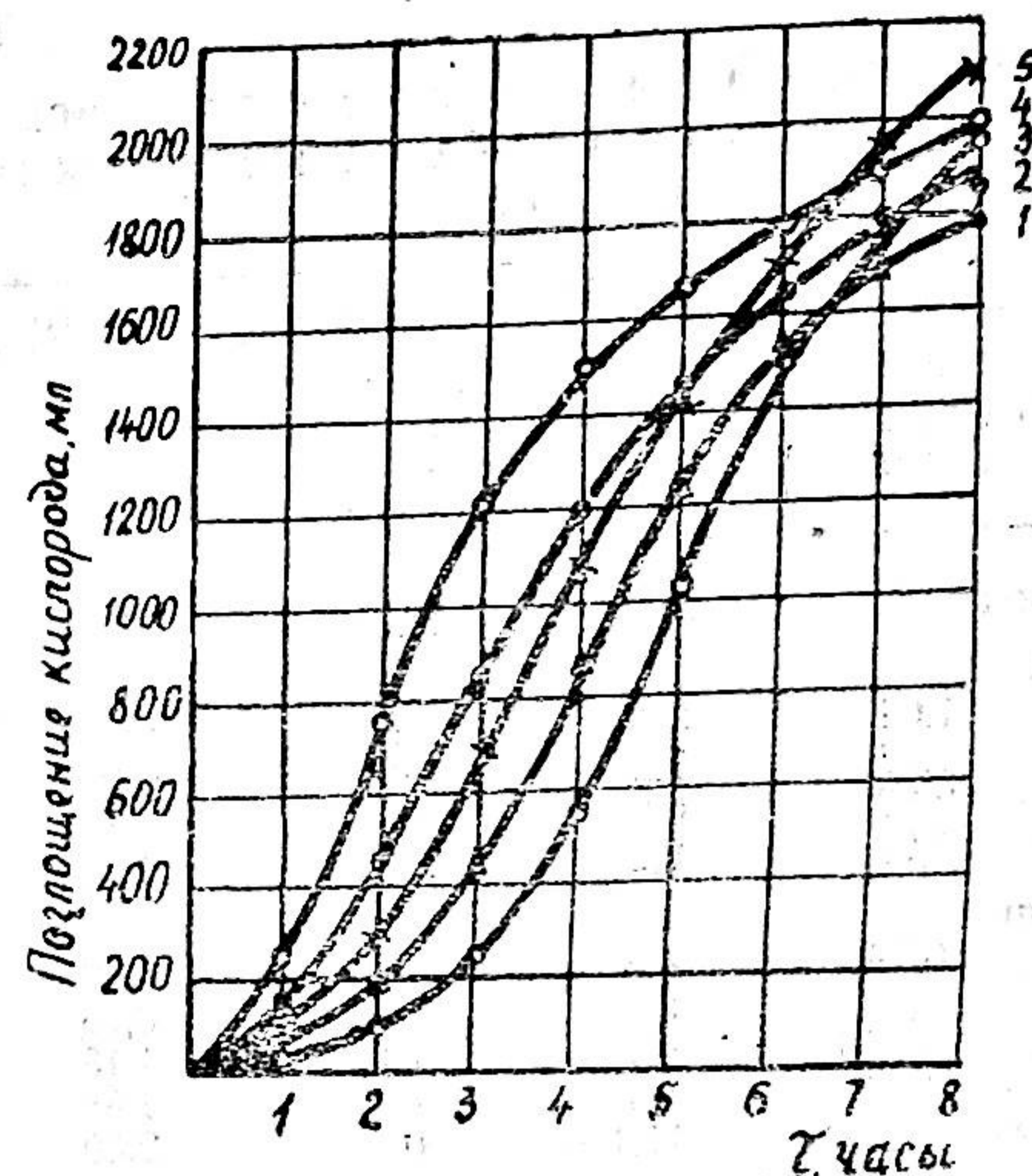


Рис. 3. Влияние добавок щелочных металлов и их сплава на поглощение кислорода трансформаторным маслом.

1 — 1 г ингибитора ($1,69 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{ см}^3 \text{ масла}$)

2 — без добавок

3 — 0,1 г натрия ($0,581 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{ см}^3 \text{ масла}$)

4 — 0,6 г натрия ($1,91 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{ см}^3 \text{ масла}$)

5 — 0,06 г лития ($1,02 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{ см}^3 \text{ масла}$).

Некоторым применяемым добавкам присуща обратимость действия: после торможения процесса в начальной его стадии наблюдается резкое ослабление их антиокислительной активности и некоторое каталитическое действие (рис. 3). Дальнейшее изменение содержания щелочных металлов и твердого ингибитора от пределов, обеспечивающих ингибирующий эффект, приводит к увеличению скорости окислительного процесса.

Наблюдения над кинетикой образования и распада перекисных соединений при окислении масла в присутствии оптимальной добавки твердого ингибитора показывают, что по-

Таблица VI.

Состояние трансформаторного масла, окисленного
в присутствии различных добавок щелочных металлов
и их сплава

Содержание добавок		Показатели окисленного масла			
в грам- мах	в 10 ⁻² см ² /см ³ масла	pH	кислот- ное число, мг КОН	оптиче- ская плотность	осадок, вес. %
Без добавок		3,8	1,13	1,21	0,284
Добавки лития					
0,06	1,02	3,8	1,27	1,20	0,506
0,20	1,37	7,2	1,00	0,12	0
0,60	2,87	6,2	0,89	1,24	0,177
1,00	4,03	6,8	0,87	0,90	0,183
Добавки натрия					
0,02	0,198	4,5	1,15	0,62	0,273
0,10	0,581	8,0	0,46	0,76	0,331
0,20	0,925	9,7	0,06	1,18	0,499
0,60	1,910	10,7	0	1,88	1,160
1,80	3,980	11,1	0	2,50	1,250
Ингибирующий сплав					
0,2	0,34	6,5	1,01	1,10	0,240
0,5	0,84	7,6	0,73	1,09	0,221
1,0	1,69	4,0	0,90	1,09	0,324
1,6	2,72	7,4	0,55	0,77	0,197
2,0	3,16	5,2	0,48	0,72	0,168
2,4	4,08	9,6	0,13	1,04	0,303
4,0	6,76	10,8	0,02	1,17	0,447

следний уменьшает скорость накопления и максимальную концентрацию этих промежуточных продуктов и снижает, таким образом, темп окислительного процесса. Исходя из кислотного характера образующихся гидроперекисей, можно предположить, что это происходит в результате их гетеролитического разложения, идущего в присутствии сплава щелочных металлов.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТВЕРДОГО ИНГИБИТОРА
НА ИЗНОС ТРУЩИХСЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОВЕРХНОСТЕЙ**

Применение твердых ингибирующих добавок является новым направлением в области стабилизации смазочных масел. Поэтому дальнейшие исследования ингибирующего сплава

были проведены в установке (рис. 4), воспроизводящей условия окисления масел в узлах двигателя и делающей возможным определение влияния ингибитора на износ трущихся металлических поверхностей, которые контактируют с окисляющимся маслом.

Для проведения испытания стальной стакан 8 с ввернутым стальным кольцом 7 помещается в термостат 6 и заполняется маслом. При достижении заданной температуры (180°) включают электромотор 1, с помощью которого осуществляется трение металлических пластин 9 о кольцо 7. Для регулирования давления пластин служит приспособление 10, работающее по принципу центробежного регулятора Уатта.

Шестеренчатый насос 5 производительностью 1 л/мин, приводимый в движение электромотором 2, осуществляет циркуляцию масла, которое по трубопроводу 4, проходя через контактный аппарат 3 с твердым ингибитором, поступает в верхнюю часть кожуха 11. Попадая на центробежный регулятор, масло подвергается интенсивному распылению и стекает в стакан 8.

Исследования проводились при удельном давлении образцов 40 кг/см², что соответствовало линейной скорости

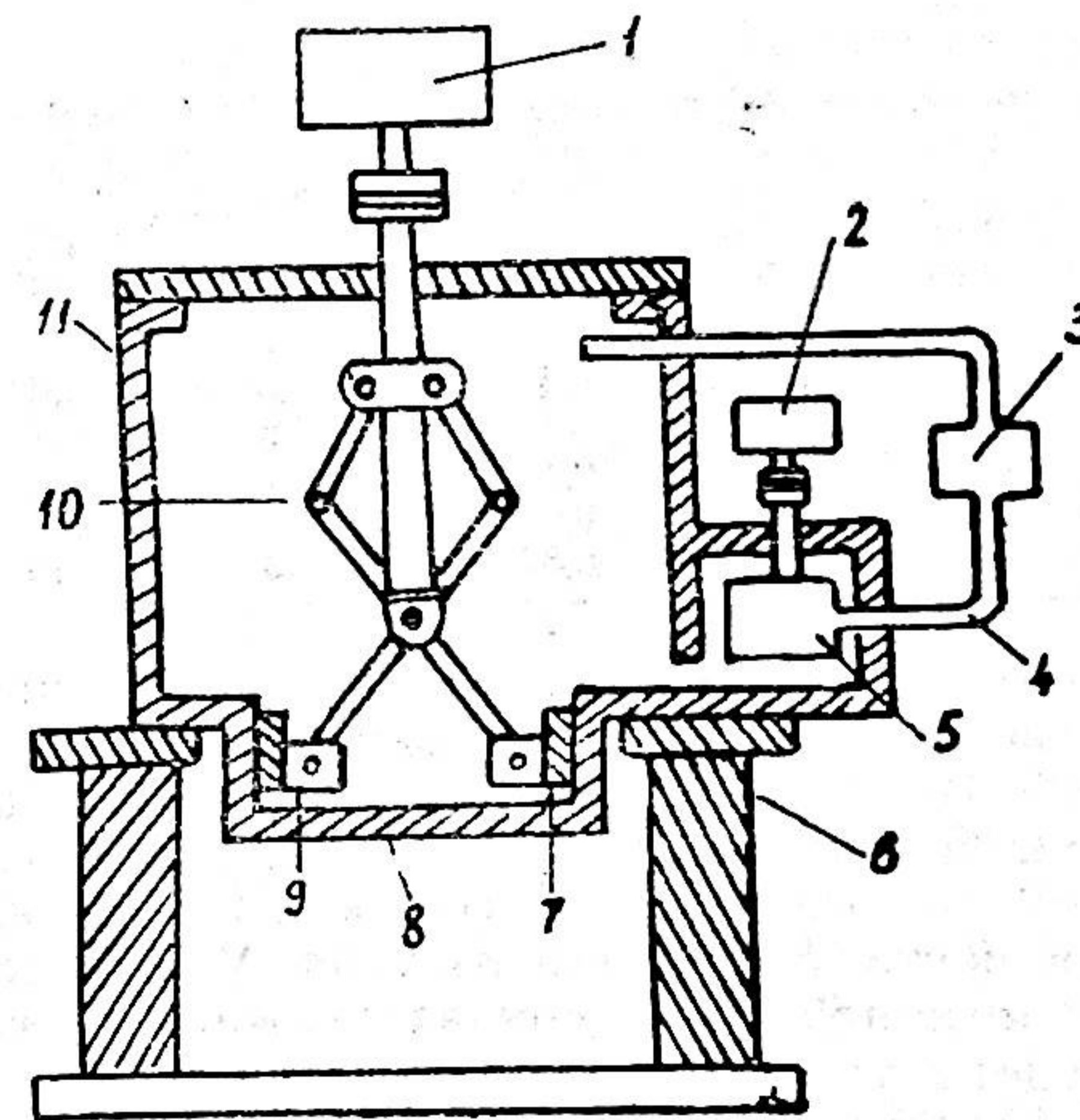


Рис. 4. Установка для исследования износа трущихся металлических поверхностей.

30 м/сек. По истечении 20 часов испытания определялся износ металлических пластин по потере их веса. Окисленное масло подвергалось анализу на вязкость, рН, кислотное число. Кроме того, определялась коксуемость масла (ГОСТ 5987-51), позволяющая судить о его склонности к нагарообразованию, которое способствует абразивному износу деталей двигателей внутреннего сгорания.

Таблица VII.

Уменьшение добавками ингибирующего сплава износа трущихся металлических поверхностей

Смазочные масла	Содержание ингибитора в 10 ⁻² см ² /см ³ масла	рН	Кислотное число, мг КОН	Вязкость кинематическая сст (при 50°)	Кокс в %	Потери веса медных пластин, г/см ²
МС-20	без добавок	4,2	0,036	160,2	0,945	0,350
	0,34	5,4	0,035	157,2	0,388	0,130
	0,84	5,8	0,031	151,3	0,338	0,130
	1,69	6,1	0,024	156,2	0,365	0,126
	4,08	6,8	0,017	156,2	0,390	0,108
Масло по ГОСТ 1028-62	без добавок	4,1	0,07	8,2	0,480	0,504
	0,34	4,8	0,05	8,4	0,172	0,415
	0,84	5,8	0,03	8,1	0,134	0,220
	1,69	7,0	0,02	8,2	0,162	0,062
	4,08	9,8	0	8,2	0,410	0,040
Масло трансформаторное	без добавок	4,2	0,15	7,8	0,661	0,858
	0,34	4,5	0,12	7,9	0,240	0,858
	0,84	4,3	0,11	8,1	0,250	0,415
	1,69	4,7	0,09	8,3	0,260	0,170
	4,08	6,8	0,07	8,3	0,240	0,130

Результаты испытаний показывают, что в присутствии твердого ингибитора заметно уменьшается износ металлических пластин. Это можно объяснить тем, что улучшение состояния масел, вызванное введением сплава, сказывается на сохранении их смазывающей способности и снижении коррозионной активности. Как видно из табл. VII, с увеличением содержания ингибирующего сплава снижается кислотность масла, что ведет к уменьшению потерь веса медных образцов. Присутствие ингибитора сказывается и на уменьшении содержания кокса. В результате образования нерастворимых мыл в некоторых случаях наблюдается увеличение вязкости масел,

обнаруженное также при введении щелочей и щелочных металлов.

Таким образом, полученные данные показывают, что применение сплава щелочных и щелочноземельных металлов вызывает уменьшение износа трущихся металлических поверхностей, контактирующих со смазочными маслами.

УМЕНЬШЕНИЕ ИСПАРЯЕМОСТИ МАСЕЛ В ПРИСУТСТВИИ ИНГИБИТОРОВ

Срок службы смазочных масел в условиях воздействия высоких температур определяется не только стабильностью против окисления, но и зависит в значительной степени от скорости испарения. Поэтому при исследовании эксплуатационных свойств масел важным является определение их испаряемости. Это особенно необходимо в случае, когда масло имеет высокую термоокислительную стабильность, что достигается применением ингибиторов. В связи с этим известный интерес представляет предпринятое нами изучение влияния последних на кинетику испарения смазочных материалов, тем более, что применяемые антиокислительные присадки являются, как правило, поверхностно-активными веществами.

При проведении эксперимента было принято во внимание, что испарение масла в условиях эксплуатации связано с окислением. Поэтому потери смазки вызываются не только выделением легких фракций масла, но и испарением летучих продуктов окислительного процесса. В связи с этим испытания проводились в установке для исследования термоокислительной стабильности масел (рис. 1). Продукты испарения конденсировались и собирались в холодильной ловушке, что делало возможным их учет. Создание восходящего тока воздуха в реакционном сосуде способствовало ускорению процесса испарения.

Полученные результаты показывают, что ингибиторы окисления уменьшают испаряемость минеральных масел. Причем, как это видно из рис. 5, разница между потерей веса масла при испарении его без присадок и в их присутствии со временем испытания растет, достигая максимального значения в интервале 3-5 часов опыта. Это можно объяснить тем, что в начальной стадии окисления масел без ингибиторов и в их присутствии скорость процесса невелика, и летучих продуктов окисления в том и другом случае образуется мало. Затем цепной окислительный процесс в отсутствие ингибиторов резко ускоряется, что ведет к накоплению поверхностно-актив-

ных веществ, выделению летучих продуктов и, следовательно, к значительному увеличению потерь масла за счет испарения. В дальнейшем наблюдается некоторая стабилизация окисления неингибированного масла и, наоборот, заметное ускорение процесса в случае применения присадок ввиду их срабатываемости. Отмеченное сказывается на последующем уменьшении разницы между потерей веса масла при испарении его без ингибиторов и в их присутствии.

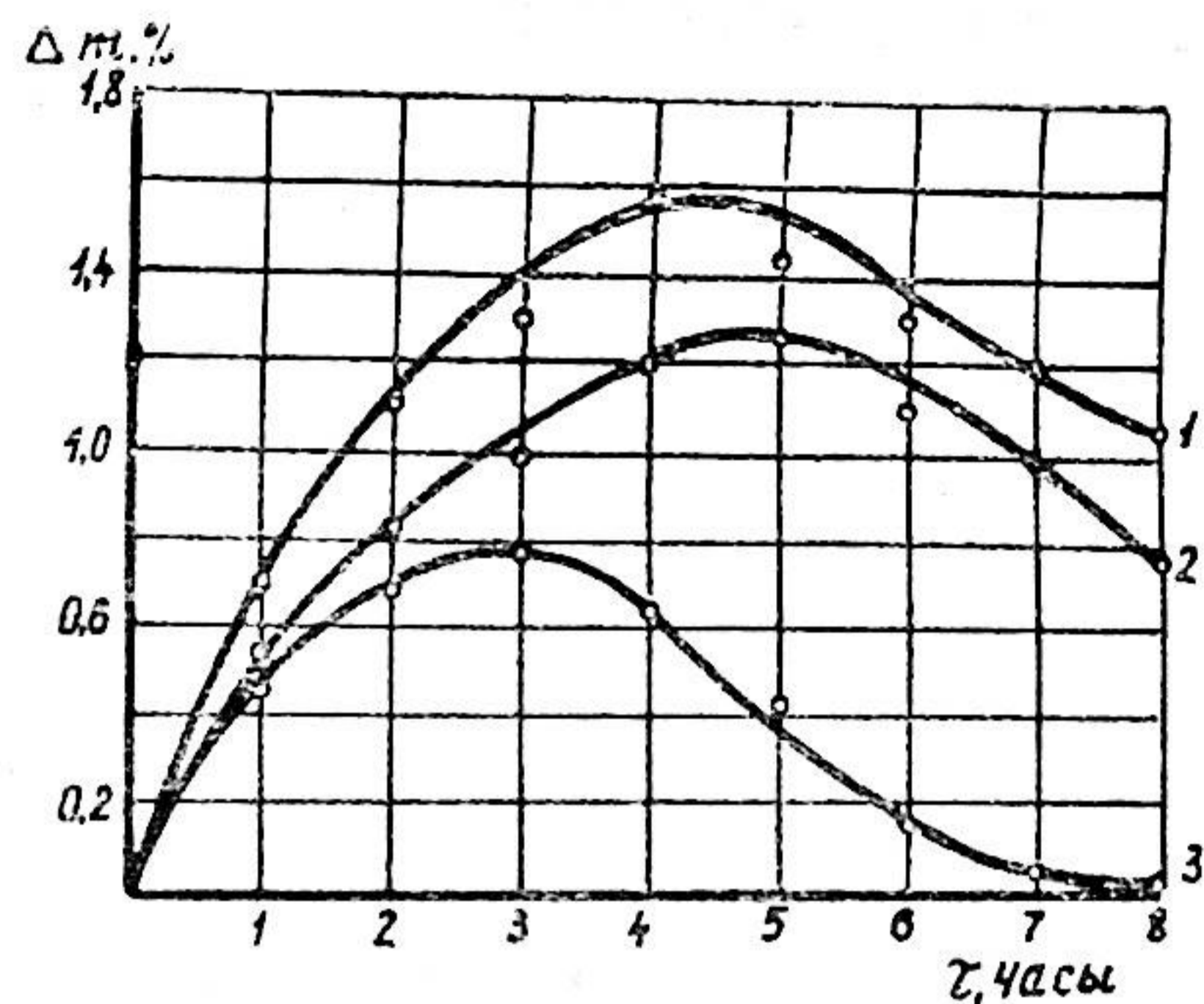


Рис. 5. Разница (Δm) между потерей веса трансформаторного масла при испарении его без ингибиторов и в их присутствии. 1—1,8 проц. ДФ-11; 2—1,2 проц. ИНХП-21; 3—12 проц. Любризол — 1060.

В результате работы установлено, что характер влияния ингибиторов окисления на кинетику испарения минеральных масел определяется особенностями их действия и степенью влияния на отдельные стадии окислительного процесса.

ВЫВОДЫ

1. Разработан усовершенствованный метод и прибор для исследования процессов окисления минеральных масел, их термоокислительной стабильности и эффективности ингибиторов. Сущность метода заключается в окислении испытываемого масла, осуществляемом путем циркуляции кислорода или воздуха в замкнутой системе и барботировании его через слой масла, чем достигается достаточный контакт масла с кислородом и соответствующая интенсивность окислительного процесса, и последующем определении содержания кислорода и га-

зообразных продуктов в газовой смеси, количества летучих продуктов и анализе окисленного масла.

2. С помощью разработанного метода исследованы основные кинетические закономерности процесса окисления минеральных масел различного углеводородного состава и определена их термоокислительная стабильность. Установлено, что применяемый способ позволяет достаточно полно исследовать закономерности окислительного процесса для масел различного состава, учитывая его направления, и надежно оценивать их термоокислительную стабильность.

3. Проведено исследование с целью выяснения возможности использования разработанного метода для оценки эффективности ингибиторов окисления масел. Показано, что применяемый способ дает возможность исследовать изменения кинетических закономерностей процесса окисления минеральных масел, вызванные применением ингибиторов, определить степень их тормозящего влияния на отдельные последовательные реакции процесса и дает разностороннюю характеристику эффективности ингибиторов с учетом особенностей их действия.

4. Изучено влияние щелочных соединений на кинетику окисления минеральных масел. Установлено, что щелочи могут играть двойственную роль в процессах окисления: при введении больших добавок этих соединений в окисляемое масло резко ускоряется течение процесса, в случае применения их в небольших количествах наблюдается ингибирующее действие, имеющее сложный кинетический характер. При этом между областью ингибирующего и каталического влияния щелочей не наблюдается резкой границы, и такой переход с увеличением их концентрации осуществляется постепенно.

5. Показано, что щелочные соединения, взятые в небольших количествах, замедляют окислительный процесс путем уменьшения скорости образования перекисей, обуславливающих вырожденное разветвление цепей. Получены данные, свидетельствующие в пользу предположения о механизме ингибирующего действия щелочей, который заключается в гетеролитическом разложении перекисей, в результате чего концентрация этих промежуточных продуктов, определяющих темп окислительного процесса, уменьшается.

6. Результаты исследования влияния щелочей на кинетику окисления масел дают основание считать, что минимальные количества этих веществ, остающихся в нефтепродуктах

после их очистки, повышают термоокислительную стабильность последних.

7. Изучено влияние щелочных металлов и их сплава на кинетику окислительного процесса. Показано, что эти добавки, взятые в оптимальных количествах, тормозят окисление масел. Определен диапазон таких добавок для лития, натрия и твердого ингибитора состава 1 проц. натрия, 39 проц. лития, 30 проц. магния, 30 проц. цинка.

8. Установлено, что некоторым количествам щелочных металлов и их сплава присуща обратимость действия: после торможения процесса в начальной его стадии наблюдается ослабление их антиокислительной активности и некоторое каталитическое действие. Дальнейшее изменение содержания щелочных металлов и твердого ингибитора от пределов, обеспечивающих ингибирующий эффект, приводит к увеличению скорости окислительного процесса.

9. Получены данные, подтверждающие предположение о механизме торможения окислительного процесса твердым ингибитором, который заключается в уменьшении темпа образования перекисных соединений за счет их гетеролитического разложения в присутствии сплава щелочных и щелочноземельных металлов.

10. Показано, что применение ингибирующего сплава сказывается на уменьшении износа трущихся металлических поверхностей, которые контактируют со смазочными маслами.

11. Исследовано влияние ингибиторов окисления на кинетику испарения минеральных масел. Показано уменьшение потерь масла в этих условиях, что можно объяснить замедлением процесса окисления и уменьшением количества образующихся летучих продуктов.

12. Установлено, что характер влияния ингибиторов окисления на кинетику испарения минеральных масел определяется особенностями их действия и зависит от степени торможения окислительного процесса.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Ю. В. Бондарчук, В. П. Баранник. «Способ исследования термоокислительной стабильности масел и эффективности ингибиторов». Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. № 4, 1968.

2. Ю. В. Бондарчук. «Исследование влияния ингибиторов окисления на испаряемость минеральных масел». Материалы областной конференции молодых ученых Крыма. Изд. «Крым», 1969.

3. В. П. Баранник, Ю. В. Бондарчук. «Способ определения термоокислительной стабильности масел». Авторское свидетельство № 268734, бюллетень № 14, 1970.

4. Ю. В. Бондарчук, В. П. Баранник. «Снижение окисляемости нефтяных масел в присутствии щелочей». Нефтяная и газовая промышленность, № 6, 1971.

По теме диссертации сделаны доклады:

1. На VI научно-технической конференции Севастопольского приборостроительного института, 1967.

2. На областной конференции молодых ученых Крыма. Ялта, 1968.

2. На заседании Ученого Совета механического факультета Севастопольского приборостроительного института, 1969.

4. На совместном семинаре кафедр физической химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза ДХТИ, 1970.

5. На заседании кафедры основного органического и нефтехимического синтеза ДХТИ, 1971.

Днепропетровский химико-технологический институт
им. Ф. Э. Дзержинского

Сдано в набор 16-ХІІ-71 г. Подписано к печати 1-ХІІ-71 г. БО-01416. Бумага 42 x 60 1/16.
Объем 1,6 п. л. Тираж 150. Заказ 4964.
Новокаховская гортипография, г. Новая Каховка, пр. Днепровский, 40.