

Министерство образования и науки Украины
Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»
Кафедра органической химии и технологии органических веществ

Дипломная работа

**Тема: «Синтез и исследование функциональных свойств
комплексных полифункциональных присадок».**

Выполнил:
студент 6-го курса
химико-технологического
факультета
группы ХО – 11
Товмаченко Андрей Валентинович

Научные руководители:
к. х. н., с. н. с. Суховерхов В. Д.
к. х. н., доц. Черняев Б. В.

Киев - 2007

1. Реферат

Дипломная работа на тему: «Синтез и исследование функциональных свойств комплексных полифункциональных присадок» содержит: 114 страниц, 64 таблицы, 1 схему, 3 рисунка, 87 ссылок на литературные источники.

В данной дипломной работе осуществлён литературный обзор по присадкам к моторным маслам, приведен их синтез, обсуждены механизмы действия и функциональные свойства. Приведено технико-экономическое обоснование выбранного направления исследования, описаны методики синтеза комплексных полифункциональных присадок (то есть *пакетов присадок*) и расчёта их рецептур, приведены некоторые из методик анализа моторных масел и присадок к ним. Основное направление работы – экспериментально подтвердить возможность уменьшения расхода индивидуальных присадок при производстве моторных масел на основе пакетов присадок, а также объяснить причину возникновения этого эффекта. В ходе проведения работы были разработаны пакеты присадок КП-2 (для производства автомобильного масла М-10 Г₂ К) и КП-3 (для производства тепловозного масла М-14 В₂), а также предложен механизм протекания процесса карбонатации, с помощью которого получают большинство современных пакетов присадок. Кроме того, проведен экономический расчёт себестоимости данной научно-исследовательской работы, и разработан ряд мероприятий по охране труда при её проведении.

Были использованы следующие *ключевые слова*: пакет присадок, рецептура, солубилизация, карбонатация, перекарбонатация, мицелла, щёлочность, активные элементы, низкотемпературные шламы, синергетические эффекты, активные составляющие присадок, зольные отложения, сольватация, сукцинимиды, высокощелочные детергенты, катализаторы дожигания автомобилей, правило «Пескова-Фаянса».

2. Литературный обзор

Технические жидкости, применяемые для смазки различных механизмов, называют *смазочными маслами*. Смазочные масла делятся на моторные, индустриальные, консервационные, рабочее-консервационные, трансмиссионные, турбинные и др.

Моторные масла предназначены для смазывания двигателей внутреннего сгорания.

Индустриальные масла предназначены для смазывания трущихся частей металлорежущих станков, прессов, прокатных станов и другого промышленного оборудования.

Консервационные масла применяют для защиты от различных видов коррозии металлических поверхностей деталей механизмов при длительных (несколько месяцев) перерывах в работе последних.

Рабочее-консервационными маслами механизмы смазывают при частых, но кратковременных перерывах в работе.

Трансмиссионные масла предназначены для смазывания и охлаждения высокоскоростных и тяжелонагруженных шестерён в агрегатах механических трансмиссий.

Турбинные масла используются для смазывания высокооборотных турбин.

Основой всех смазочных масел, в том числе и моторных, являются так называемые *базовые масла*, которые по способу производства могут быть *дистиллятными, остаточными, компаундированными* (смесь дистиллятного и остаточного масел) и *загушенными* (содержащими полимерные присадки).

Базовые масла

Для производства смазочных материалов используются, как правило, минеральные (нефтяные) или синтетические базовые продукты; для специальных областей применения используют также масла растительного происхождения.

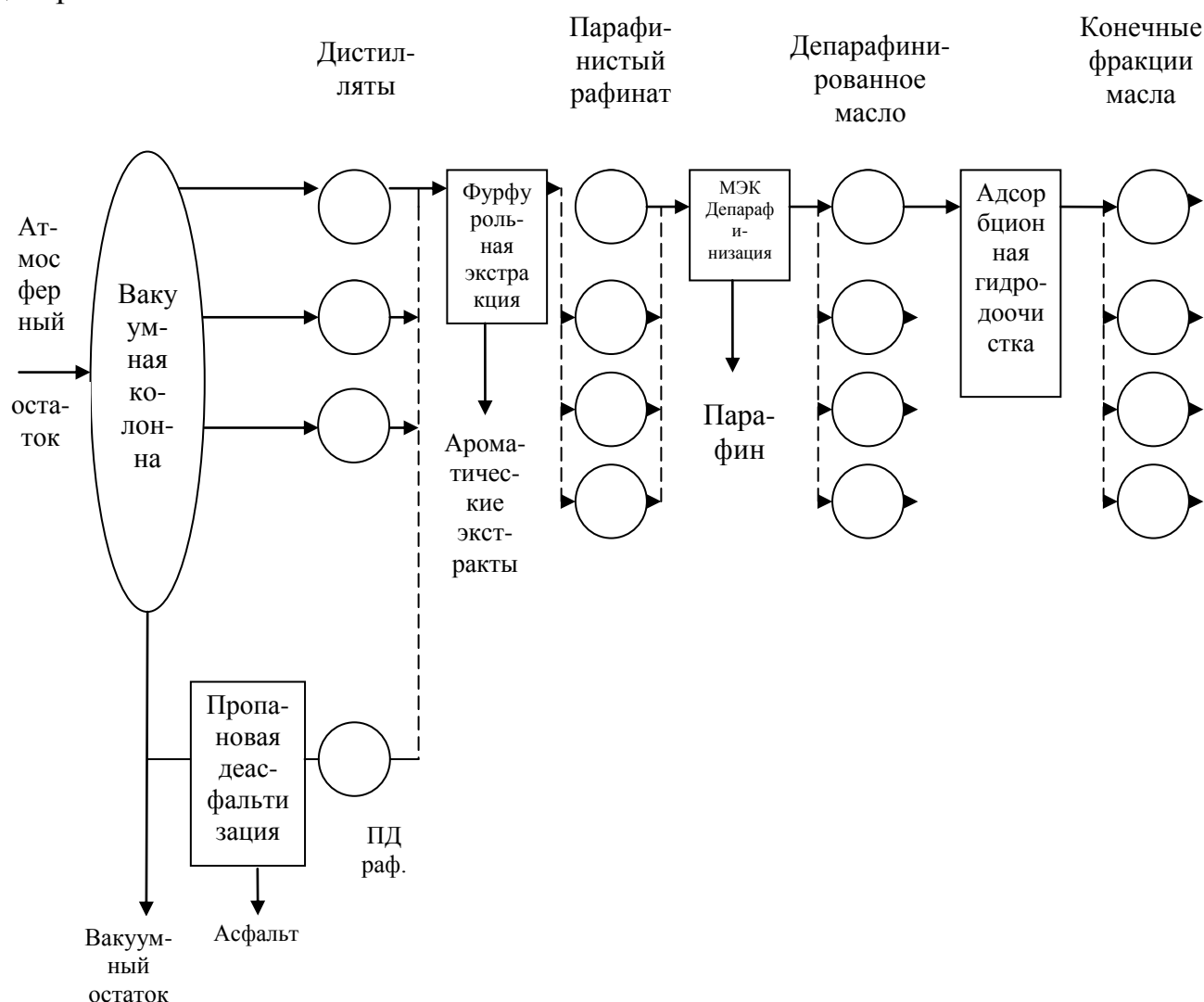
Минеральные масла

Минеральные базовые масла получают путём переработки сырой нефти с применением различных процессов разделения. Поэтому выбор сырья для производства масел имеет большое значение. Наиболее предпочтительны *парафинистые виды сырья*, которые дают большой выход продуктов с высоким индексом вязкости, хотя в то же время они содержат много парафинов [64]. Для некоторых областей применения предпочтительны масла *нафтенового основания*, поскольку они дают большой выход продуктов со средним или низким индексом вязкости, очень малым содержанием парафинов и с низкой температурой застывания, которая обеспечена самой их природой [64].

Отметим, что *индекс вязкости* характеризует изменение вязкости смазочных масел в зависимости от температуры. У масел с высоким индексом вязкости при изменении температуры происходит относительно небольшое изменение вязкости; у масел с низким индексом вязкости — изменение значительное.

Перегонка нефти при атмосферном давлении удаляет из неё бензин и дистиллятные компоненты топлива, оставляя *мазут*, который содержит

смазочные масла и гудрон. Дальнейшая перегонка под вакуумом даёт так называемые «вакуумные дистилляты» в верхней части колонны и гудрон в виде остатка. Простая обработка серной кислотой, известью и отбеливающей глиной превращает дистилляты в приемлемые по качеству продукты с низким индексом вязкости. Для производства продуктов с высоким и средним индексом вязкости необходимо использовать определенные виды экстракции растворителями, отделяющими окрашенные, нестабильные и имеющие низкий индекс вязкости компоненты. На конечном этапе проводят *депарафинизацию* масла (то есть удаляют из него парафины) для получения продукта с температурой застывания от минус 10 °С до минус 20 °С. Этот процесс осуществляется путём растворения масла в метилэтилкетоне (МЭК) с последующим охлаждением и фильтрацией [64]. Изготовитель масла может подвергнуть его финишной *гидродоочистке* (обработке водородом для насыщения им с целью улучшения стабильности), чтобы удалить серу, азот и окрашивающие составляющие. Этот процесс показан на приведённой ниже диаграмме.



На большинстве заводов получают три или четыре фракции, смешением которых готовят весь ряд товарных масел.

Синтетические базовые продукты

Процессы синтеза позволяют создавать из сравнительно простых соединений молекулы, обладающие нужными свойствами. Основные классы

синтетических материалов, используемых в качестве компонентов масел [64], приведены в таблице 1.

Таблица 1

Тип	Основное применение
Алкилированная ароматика	Автомобильные и промышленные масла
Олигомеры олефинов (ПАО)	Автомобильные и промышленные масла
Эфиры двухосновных кислот	Авиационные и автомобильные масла
Полиоловые эфиры	Авиационные и автомобильные масла
Полиалкиленгликоли	Промышленные масла
Эфиры фосфорной кислоты	Промышленные масла

За исключением полигликолевых жидкостей, все синтетические базовые масла имеют вязкость в пределах, характерных для наиболее лёгких высокоиндексных дистиллятных минеральных масел. Их индекс вязкости и температура вспышки, однако, выше, а температура застывания значительно ниже. Это делает их ценным компонентом при компаундировании масел для экстремальных условий работы как при высокой, так и при низкой температуре [64].

Главным недостатком синтетических масел является то, что они по самой своей природе более дороги, чем минеральные, а возможности их производства ограничены. Это ограничивает их использование областью специальных масел и смазок, которые достаточно дороги. Жидкости эфирного типа имеют ещё один недостаток – они вызывают большее набухание уплотнительных материалов, чем углеводороды, поэтому их следует с осторожностью использовать в тех областях применения, где они могут контактировать с эластомерами, предназначенными для работы с минеральными маслами.

Полиальфаолефины (ПАО) являются наиболее широко используемыми синтетическими маслами в США и Европе. Их получают, соединяя две или более деценовых молекулы в олигомер или полимер с короткими цепями.

ПАО – это чисто углеводородные соединения, не содержащие серы, фосфора или металлов. Благодаря отсутствию парафинов они имеют низкую температуру застывания, обычно ниже $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вязкость при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ от 2 до 100 сСт, а индекс вязкости для всех, исключая наименее вязкие продукты, превышает 140 [64].

ПАО обладают хорошей термической стабильностью, но требуют использования антиоксидантов для обеспечения стабильности против окисления. Растворяющая способность этих жидкостей ограничена по отношению к некоторым присадкам и они вызывают усадку уплотнений. Оба недостатка преодолеваются добавлением небольших количеств сложных эфиров.

Сложные эфиры двухосновных кислот синтезируются при взаимодействии органических кислот и спиртов. Диэфиры имеют более разнообразную структуру, чем ПАО, но также как ПАО, они не содержат серы, фосфора, металлов и парафинов. Температура застывания лежит в пределах от -50 до $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Преимуществами диэфиров являются хорошая термическая стабильность и прекрасная растворяющая способность. Они «чистоработающие», поскольку более склонны растворять лаки и осадки, чем

образовывать отложения. На практике, диэфиры способны удалять отложения, образованные другими смазочными материалами [64].

Для предотвращения гидролиза и обеспечения стабильности против окисления важен правильный подбор присадок.

Эфиры полиолов, так же как и диэфиры, получают взаимодействием органических кислот и спиртов. Полиолами называют соединения, молекулы которых содержат две спиртовые функциональные группы, например триметилпропан, неопентилгликоль, пентаэритрит.

Эфиры полиолов не содержат серы, фосфора или парафинов. Температура их застывания лежит в пределах от -30 до -70 °С, индекс вязкости от 120 до 160. Эти жидкости обладают очень хорошей термической стабильностью и противостоят гидролизу несколько лучше, чем диэфиры. С соответствующими присадками эфиры полиолов более стабильны в отношении окисления, чем диэфиры и ПАО.

Алкилированная ароматика образуется при реакции олефинов или хлорированных алканов с бензолом. Такие жидкости обладают хорошими низкотемпературными свойствами и хорошо растворяют присадки. Индекс вязкости составляет около 50 у жидкостей с линейной алкильной цепью и около нуля у жидкостей с разветвлённой алкильной цепью [64].

Полиалкиленгликоли (ПАГ) представляют собой полимеры окиси алкиленов. Свойства масла и характеристики отдельных ПАГ зависят от использованных в синтезе мономеров, молекулярной массы и характера конечных групп. Поэтому возможны ПАГ с широким спектром свойств.

В общем, ПАГ обладают хорошей стабильностью при высокой температуре и высоким индексом вязкости. Они могут использоваться в широком диапазоне температур. Они мало склонны к образованию отложений и способны стабилизировать продукты собственного разложения.

Эфиры фосфорной кислоты синтезируются из оксихлорида фосфора и спиртов или фенолов. Они используются как базовые масла, а также как присадки в минеральных и синтетических смазочных материалах. У них хорошая термическая стабильность, температура застывания в пределах от -25 до -5 °С. Однако их индекс вязкости очень низкий, в пределах от 0 до 30 [64].

Моторные масла

Как сказано выше, масла, применяемые для смазки двигателей внутреннего сгорания, называют *моторными*. Их, в свою очередь, в зависимости от назначения подразделяют на *масла для дизелей*, *масла для бензиновых двигателей* и *универсальные масла*, которые предназначены для смазки двигателей обоих типов.

По применимости в различных погодных условиях моторные масла делят на *моносезонные* и *всесезонные*. Моносезонные масла в свою очередь делятся на *зимние* (М-8В₂, М-8Г₂, М-8Г₂ к и др.) и *летние* (М-10В₂, М-10Г₂, М-10Г₂ к и др.).

В качестве примера приведём расшифровку названия моторного масла **М-10Г₂ К** (ГОСТ 8581-78). Буква «М» обозначает моторное масло, цифра «10» обозначает уровень вязкости при 100 °С в сСт, буква «Г» с индексом «2» обозначает, что масло по эксплуатационным свойствам относится к группе «Г»

и предназначено для смазывания высокофорсированных дизельных двигателей, буква «К» обозначает, что масло предназначено для двигателей типа «Камаз».

Все современные моторные масла состоят из базовых масел и улучшающих их свойства добавок, так называемых *присадок*, представляющих собой химические соединения различных классов.

Моторные масла, в зависимости от назначения, должны выполнять следующие функции:

- образовывать устойчивую смазывающую плёнку, предотвращающую контакт и износ трущихся деталей при любых условиях работы техники;
- эффективно защищать детали двигателя от коррозии;
- создавать уплотнение в зоне поршневых колец с целью сведения до минимума проникновения продуктов сгорания в картер и масла в камеру сгорания;
- обладать высокой устойчивостью к окислению при средних (80-120°C) и высоких (250-300°C) температурах;
- предотвращать образование нагара на деталях цилиндро-поршневой группы двигателя за счёт удаления с поверхности деталей смолистых образований, а также шламов, образующихся в картере, за счёт их диспергирования в масле;
- обладать вязкостно-температурной характеристикой, обеспечивающей подвижность масла при минусовых температурах (возможность запуска двигателя) и достаточной вязкостью при высоких температурах (для смазки верхнего поршневого кольца);
- иметь высокую стабильность против механической деструкции;
- характеризоваться низкой испаряемостью;
- защищать от ржавения детали двигателей при краткосрочной консервации;
- не вспениваться.

Для обеспечения и улучшения перечисленных требований применяются следующие присадки:

- *вязкостные* (обеспечивают необходимые вязкостно-температурные свойства);
- *депрессорные* (понижают температуру застывания);
- *антиокислительные* (ингибируют окисление масла и образование смолообразных продуктов этого процесса);
- *антикоррозионные* (защищают цветные металлы подшипников от коррозионного износа);
- *диспергирующие*;
- *моющие (детергентные)*;
- *смазывающие (противоизносные, противозадирные и антифрикционные)*;
- *антипенные*;
- *антиржавейные*;
- *многофункциональные* (улучшают одновременно несколько свойств масел);
- *многокомпонентные* (содержащие фрагменты различных присадок).

До 1933 г. масла, применяемые для смазывания двигателей, не содержали присадок. В связи с разработкой в начале 1930-х годов фирмой Caterpillar (США) дизелей с наддувом возникла проблема интенсивного нагарообразования на поршне и пригорания поршневых колец. С 1935 г. начато производство дизельных масел, способных предотвращать образование нагаров в результате добавления к ним нафтенатов алюминия (см. ниже).

В СССР, странах Западной Европы и в Японии производство и применение масел с присадками началось в 50-е годы. Основные *этапы развития производства моторных масел* [3] приведены в табл. 2.

Таблица 2

Год	Этап
1877	Использование минеральных (нефтяных) масел для смазки двигателей внутреннего сгорания.
1877-1933	Совершенствование способов разделения и очистки масел.
1933	Применение моющих присадок к маслам.
1942	Использование основных диспергирующих присадок (с общей щелочностью до 50 мг КОН/г).
1956	Разработка полимерных беззольных присадок для улучшения вязкостных свойств масел.
1961	Использование высокощелочных моюще-диспергирующих присадок (с общей щелочностью 150-400 мг КОН/г).
1962	Применение сукцинимидных присадок и первая спецификация (армия США) на универсальное масло для карбюраторных и дизельных двигателей MIL-L-2104-B.
1975	Разработка унифицированных (для различных карбюраторных и дизельных двигателей) масел на основе эффективных композиций присадок и синтетических компонентов базовых масел.

Видно, что к 1975 г. стало возможным решить основные проблемы смазки современных двигателей, создать на основе современных присадок универсальные всесезонные масла, обеспечивающие эксплуатацию с большим моторесурсом форсированных карбюраторных и дизельных двигателей, при экстремальных условиях, а также применении в дизельных двигателях высокосернистых топлив [4-8].

Как указывалось выше, присадки представляют собой химические соединения различных классов.

Ниже приведено описание наиболее распространённых классов присадок.

Антиокислительные присадки

При работе двигателей и механизмов смазочные масла находятся в контакте с воздухом при повышенных температурах. В таких условиях и при каталитическом воздействии металлов смазочные масла окисляются. Условия работы моторных масел в двигателях настолько жёстки, что предотвратить их окисление полностью не удаётся.

В ходе окисления смазочных масел образуются *продукты кислотного характера*, вызывающие коррозию металлических деталей, и *углеродистые отложения*, которые загрязняют масляные фильтры и нарушают нормальную

работу механизмов. При окислении также повышается вязкость масла за счёт образования смолистых продуктов этого окисления.

Окисление масла в двигателе наиболее интенсивно происходит в тонком слое: на металлических поверхностях деталей, нагреваемых до высокой температуры (поршень, поршневые кольца, цилиндр, стебли и направляющие клапанов). В объёме масло окисляется менее интенсивно, так как в поддоне картера, холодильнике и маслопроводах температура ниже и поверхность контакта масла с окисляющей газовой средой меньше. Во внутренних полостях двигателя из-за барботажа масло находится в виде тумана, что создаёт благоприятные условия для контакта мелких капель масла с картерными газами и, следовательно, для его окисления [2].

Значительно влияют на скорость и глубину окислительных процессов *частицы металлов и загрязнений неорганического происхождения*, которые попадают в масло в результате износа деталей двигателя, недостаточной очистки всасываемого воздуха, нейтрализации присадками кислот, а также *металлорганические соединения меди, железа и других металлов*, образующиеся в результате коррозии деталей двигателя и взаимодействия частиц изношенного металла с органическими кислотами, образующимися при окислении масла. Все эти вещества каталитически ускоряют процесс окисления масла [2].

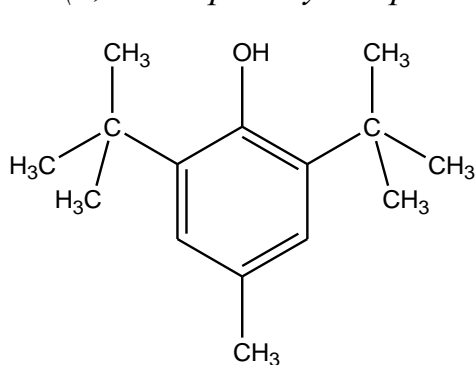
Затормозить процессы окисления масел позволяет введение в их состав *антиокислительных присадок*, а также соответствующая очистка базовых масел от нежелательных соединений, присутствующих в сырье. Данные присадки действуют в двух направлениях – одни разрушают свободные радикалы (разрывают цепь), а другие взаимодействуют с пероксидами, образующимися в процессе окисления, разрушая их.

Самыми распространёнными антиокислителями, действие которых направлено на разрыв цепи, являются соединения типа *пространственно затруднённых фенолов* и *ароматических аминов* различного строения. Будучи веществами активными, они легко отдают свои атомы водорода радикалам, превращая их в молекулы. Сами антиокислители при этом превращаются в радикалы, которые неактивны благодаря стабилизации сопряжением неспаренного электрона с ароматической π -электронной системой. В случае фенольных антиокислителей данное сопряжение приобретает вид *радикальной гиперконъюгации*, которая эффективно стабилизирует радикал, дезактивируя его. Такое явление делает возможным наличие в молекуле антиокислителя *первичного алкила* в пара-положении. В качестве такого алкила чаще всего используется *метил*, так как именно в этом случае гиперконъюгация будет наиболее эффективной. Кроме того, активность фенольного радикала дополнительно подавляется эффективными *стерическими препятствиями* при доступе к атому кислорода с неспаренным электроном. Эти препятствия создаются *третичными алкильными группами* (например, трет-бутилом), которые должны быть в обоих орто-положениях.

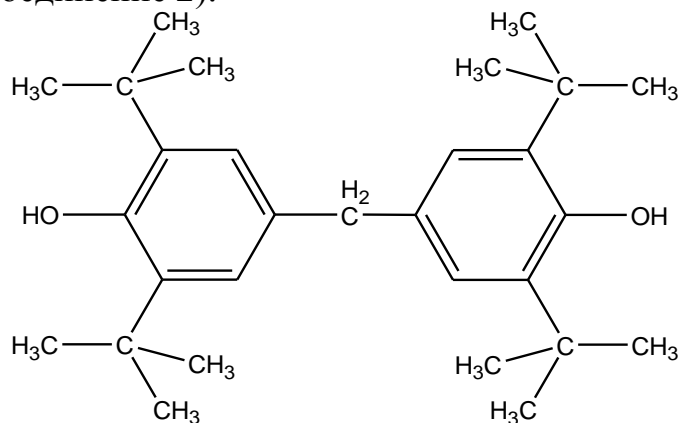
Именно поэтому в качестве антиокислителей используются замещённые фенолы, у которых заместителями являются алкильные группы: две в орто- и

одна в пара-положении, причём орто-заместителями должны быть третичные алкилы, а пара-заместителем – метильная группа.

Наиболее широко используют в маслах различного назначения *2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол* (*агидол-1*, *ионол*) (соединение 1) и *4,4'-метилен-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол)* (соединение 2).



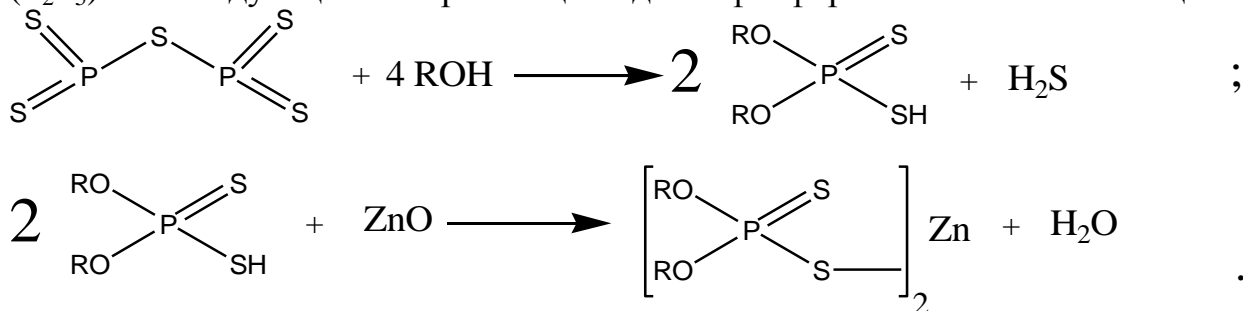
1



2

Соединение 2, обладая меньшей летучестью, более эффективно при повышенных температурах.

Антиокислители фенольного и аминного типов применяют в основном в маслах, работающих в умеренных температурных режимах. Более распространёнными антиокислителями для моторных масел являются *дитиофосфаты металлов* (преимущественно цинка), антиокислительное действие которых основано на разрушении пероксидов. Получают дитиофосфаты реакцией спиртов или алкилфенолов с пентасульфидом фосфора (P_2S_5) и последующей нейтрализацией дитиофосфорных кислот окисью цинка:



Состав и строение дитиофосфатов определяют их эффективность. Дитиофосфаты, полученные на основе спиртов, обладают более высокой гидролитической стабильностью, чем полученные на алкилфенолах, но последние имеют более высокую термическую стабильность. Термическая стабильность диалкилдитиофосфатов возрастает с увеличением длины алкильной цепи; она выше также у диалкилдитиофосфатов, полученных на нормальных спиртах, чем на спиртах изостроения.

Антиокислители дитиофосфатного типа придают маслам также высокие *противоизносные* и *антикоррозионные* свойства, поэтому этим соединениям уделяют большое внимание и ассортимент их значителен.

Однако данные присадки имеют и существенный недостаток: в случае попадания моторного масла в камеру сгорания дитиофосфаты термически разлагаются с образованием соединений фосфора, которые затем попадают в

выхлопную систему двигателя. Там эти соединения отравляют *катализаторы дожигания* автомобилей, поскольку являются каталитическими ядами для них. Это приводит к увеличению количества вредных для окружающей среды компонентов (в первую очередь СО) в выхлопных газах из-за недожиг продуктов неполного сгорания топлива.

Таким образом, использование дитиофосфатов в качестве присадок к моторным маслам нежелательно с экологической точки зрения. Поэтому в последнее время предпринимаются попытки замены этих соединений на присадки, не содержащие фосфора.

Однако дитиофосфаты продолжают широко использоваться в современных моторных маслах, поскольку эффективной замены им пока не найдено.

Противоизносное действие дитиофосфатов (как и других противоизносных присадок) обеспечивается образованием адсорбированных на поверхности металла слоёв, снижающих коэффициент трения, а также химической реакцией этих соединений с поверхностью металла в «горячих» точках с образованием «твёрдых смазок» - сульфидов и фосфатов металлов.

Установлено [9,10], что оптимальная концентрация дитиофосфата цинка (в качестве противоизносного агента) в моторных маслах соответствует содержанию 0,12-0,15% цинка в масле.

К эффективным антиокислительным и противокоррозионным присадкам к маслам относятся и *дитиокарбаматы металлов*. Они отличаются большей термической устойчивостью, чем дитиофосфаты цинка. На производстве дитиокарбаматов специализировалась американская фирма Vanderbilt. По её данным, дитиокарбаматы цинка, сурьмы и кадмия обладают эффективными противоизносными свойствами и являются дезактиваторами металлов.

Моющие и диспергирующие присадки

Для уменьшения образования углеродистых отложений и осадков в двигателях и механизмах широкое применение нашли *моющие (детергентные) и диспергирующие* присадки.

Соединения, обладающие *детергентным* действием, содержат в своих молекулах полярные группы, благодаря чему адсорбируются на смолистых или углеродистых частицах загрязнений масла и металлических деталях двигателя с образованием заряженных молекулярных адсорбционных оболочек. Данные оболочки предотвращают коагуляцию частиц и прилипание их к металлическим поверхностям за счёт электростатического отталкивания и предупреждают тем самым образование лаков и отложений. Кроме того, *детергенты* могут вступать в химическое взаимодействие с промежуточными продуктами окисления кислотного характера, проявляя при этом нейтрализующее действие. В качестве детергентных присадок используют соли сульфокислот (сульфонатные присадки), алкилсалициловых (алкилсалицилатные присадки), фосфиновых (фосфонатные присадки), фосфоновых и других кислот, а также алкилфеноляты различного строения.

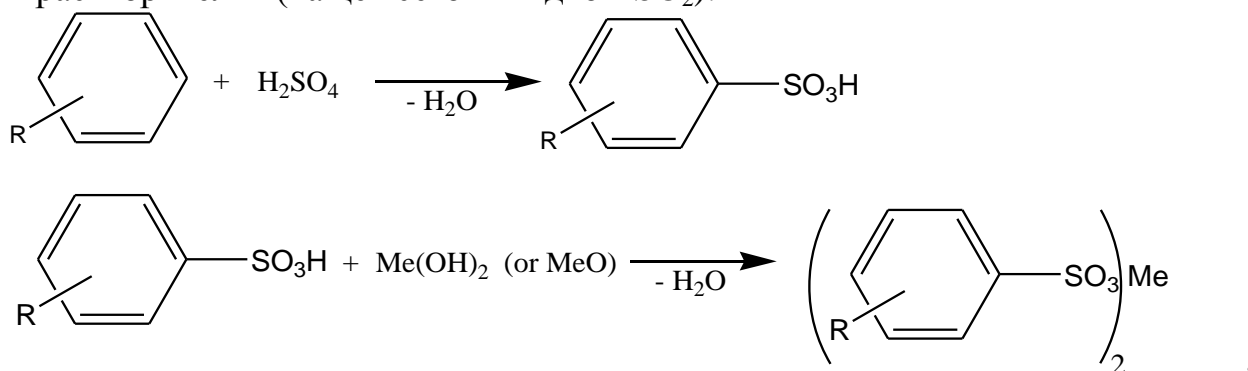
Термин «моющие присадки» появился в результате сравнения эффекта с моющим действием при очистке тканей и различных поверхностей (в том числе металлических) моющими составами [3]. Однако, как следует из изложенного

выше, присадки данного типа обеспечивают чистоту металлических поверхностей в двигателях *не смыванием отложившихся загрязнений, а предотвращением их осаждения*. Поэтому данный термин не совсем точен. Однако, несмотря на это, он широко используется в литературе.

Первые патенты на моющие присадки к маслам относятся к 1925-27 гг., однако практически их начали применять лишь в середине 30-х годов, после того, как в 1935 г. в США было освоено промышленное производство динафтената алюминия [11]. Для этого периода характерно использование в качестве моющих присадок солей нафтеновых и стеариновой кислот.

Сульфонатные присадки

Сульфонатные присадки являются одним из основных типов детергентно-диспергирующих присадок, их вводят в большинство моторных масел, вырабатываемых промышленностью. Сульфонаты являются продуктами нейтрализации алкилбензол- или алкилнафталинсульфокислот основаниями или оксидами щелочноземельных металлов второй группы. Сами сульфокислоты получают сульфированием алкилбензола или алкилнафталина, причём сульфирующими агентами являются олеум, серная кислота, газообразный триоксид серы (в виде 7%-ного раствора в азоте), триоксид серы в растворителях (чаще всего в жидком SO_2):



где R – алкильный радикал молекулярной массой ≥ 400 , что обеспечивает растворимость сульфонатных присадок в смазочных маслах.

Основным показателем качества присадок данного типа, характеризующим их функциональные свойства, является содержание активного вещества – сульфоната металла (не менее 28-30 % масс.) [12].

Сульфонаты выпускают на основе нефтяного и синтетического сырья. Нефтяные сульфонаты вначале были побочными продуктами в производстве *белых масел*. Эти масла представляют собой высокоочищенные нефтяные масляные фракции, используемые в специальных областях применения, таких как косметика и медицина. В связи с этим белые масла не должны содержать токсичных соединений, в первую очередь алкилароматики. С целью очистки от неё нефтяные масляные фракции обрабатывают серной кислотой, в результате чего образуются белые масла (целевой продукт) и алкиларилсульфонаты (побочный продукт). Для утилизации этих сульфонатов их стали использовать вначале как моющие средства в бытовой химии, а затем и как моющие присадки к моторным маслам.

В дальнейшем, когда потребность в моющих присадках возросла, сульфонаты стали целевыми продуктами. В качестве нефтяного сырья применяют как дистилятные, так и остаточные фракции масел селективной

очистки или смеси этих фракций. Синтетические сульфонаты в течение многих лет получали из остатков перегонки додецилбензола, а в последние годы используют высококипящие алкилбензолы и алкилнафталины.

Большинство сульфонатных присадок представляют собой соли кальция, бария или магния. При современной тенденции к применению масел с более низким содержанием золы, магний становится всё более популярным, хотя с точки зрения экономики предпочитают использовать кальций. В зависимости от содержания металла различают *нейтральные*, *средне-* и *высокощелочные* сульфонатные присадки. Присадки типа *нейтральных сульфонатов*, применение которых началось в США в годы второй мировой войны, представляют собой растворы алкиларилсульфонатов кальция, бария или магния в минеральном масле. Молекулярная масса этих алкиларилсульфонатов составляет 900-1300 (эквивалентная масса исходных сульфокислот – 430-630). Исходным сырьём для получения нейтральных сульфонатов являются алкилбензолы C_{20} - C_{30} , алкилнафталины C_{15} - C_{25} или близкие по структуре ароматические углеводороды, содержащиеся в нефтяных маслах [13].

Средне- и *высокощелочные* сульфонаты дополнительно содержат дисперсию карбонатов, оксидов и гидроксидов металлов, стабилизированную сульфонатом. Среднещелочные сульфонаты кальция имеют щелочное число 70÷150 мг КОН/г; высокощелочные – \approx 300 мг КОН/г; содержание металла в них соответственно в 5 и 10 раз выше стехиометрического.

Имеются сообщения о получении высокощелочных детергентно-диспергирующих сульфонатных присадок со щёлочностью до 500 мг КОН/г [20].

По данным работы [21], избыточная щёлочность обеспечивается образованием коллоидных дисперсий соединений металлов, в которых сульфонат является стабилизирующим агентом. При этом размер частиц коллоидной дисперсии составляет менее 0,1 мкм.

В связи с тем, что увеличение щёлочности повышает детергентные, а также антиокислительные свойства сульфонатов [3], поиски исследователей были направлены на увеличение этого показателя.

Кэмпбелл [14] в 1949 г. заметил, что при кипячении 40%-ного раствора масляного сульфоната кальция с избытком $Ca(OH)_2$ и водой его щёлочность возрастает до 15-20 мг КОН/г. Ассейф [15] в 1952 г., проводя эту реакцию при пропускании CO_2 , неожиданно заметил, что щёлочность возрастает до 80-100 мг КОН/г. Позднее для повышения щёлочности при обработке углекислым газом (*карбонатации*) было предложено использование различных промоторов (спиртов [16], фенолов [17], тиофосфорных кислот [15], карбоновых кислот [18], алканоламинов [18], алкенилантарных ангидридов и продуктов их взаимодействия с аминами [19]), позволивших увеличить щёлочность при меньшем содержании сульфоната.

Метод карбонатации впервые детально описали английские исследователи в 1957 году [58]. Суть его состоит в получении устойчивой дисперсии карбоната щелочноземельного металла (чаще всего кальция) в масле. Метод применяется для получения средне- или высокощелочных

сульфонатов, алкилсалицилатов и феноатов. Дисперсия стабилизируется молекулами соответствующих нейтральных детергентов.

Так как дисперсии оксидов и гидроксидов вымываются водой, образующейся в масле во время работы двигателя, введение в сульфонатные присадки нерастворимых карбонатов металлов стало основным.

В случае получения высокощелочных сульфонатных присадок карбонатацию проводят так. К нейтральному сульфонату прибавляют нужное количество гидроксида кальция, воды и промотора (чаще всего метанола). Полученную смесь нагревают до 40 °С и начинают медленно пропускать в неё CO₂. Основность продукта при этом возрастает за счёт образования коллоидной дисперсии CaCO₃, достигает максимума, а затем резко падает.

Это явление получило название «перекарбонатация» [58,61] и является нежелательным, поскольку приводит к выпадению геля, что проявляется в снижении фильтруемости получаемой присадки. Вероятность перекарбонатации продукта снижает избыточное количество Ca(OH)₂. Эту задачу в [59] решают повторной карбонатацией: в этом случае используют дополнительное количество Ca(OH)₂ или CaO.

Алкилсалицилатные присадки

Алкилсалицилатные присадки обеспечивают высокие антиокислительные (за счёт салицилатной группировки), детергентные и нейтрализующие свойства масел при повышенных температурах, поэтому их используют в маслах для карбюраторных двигателей и форсированных дизелей. Особенно широко эти присадки используются в судовых дизелях из-за своей стойкости к пресной и морской воде. Вырабатывают алкилсалицилаты в ограниченных объёмах из-за сложности технологии и высокой стоимости.

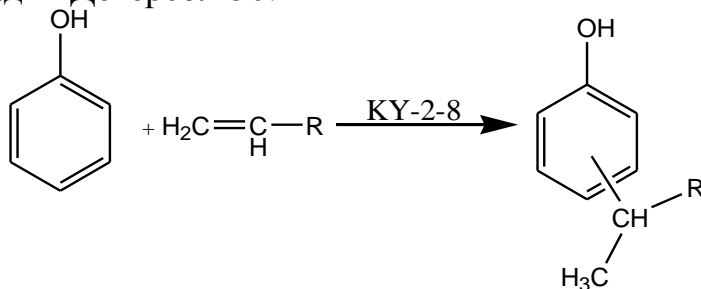
Рассматриваемые присадки представляют собой соли алкилсалициловых кислот, а исходным сырьём для их производства является алкилфенол, получаемый алкилированием фенола α-олефинами на катионите КУ-2-8.

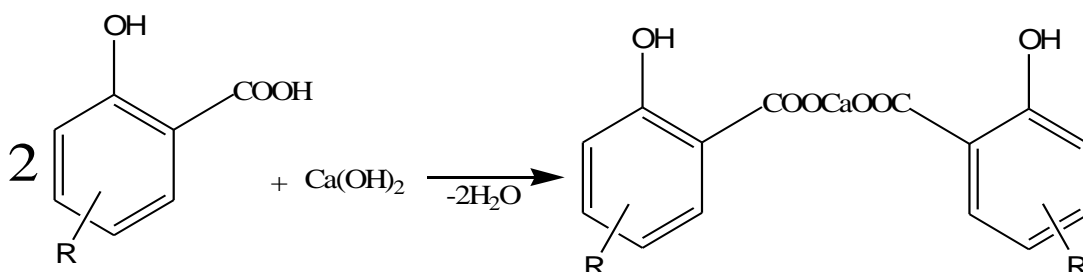
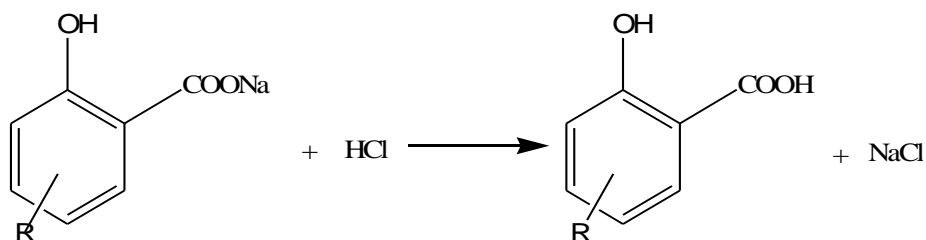
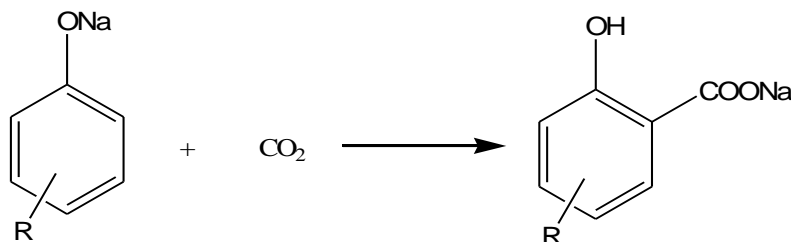
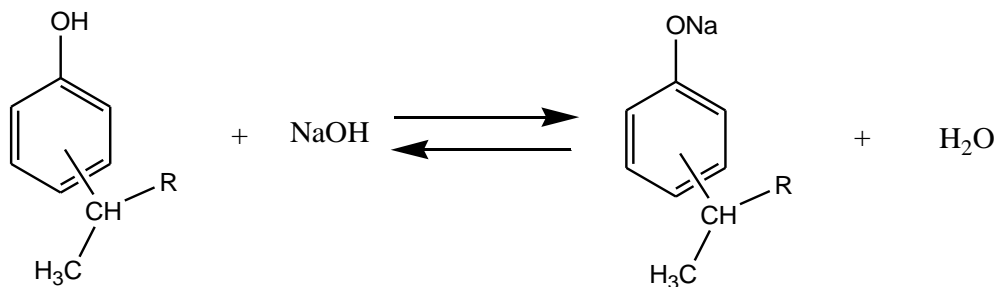
В качестве α-олефинов используются олефины фракции 240-320°С термкрекинга парафинов или олигомеры этилена состава C₁₆-C₁₈.

По аналогии с сульфонатами, выпускаются «нейтральные», средне- и высокощелочные алкилсалицилаты.

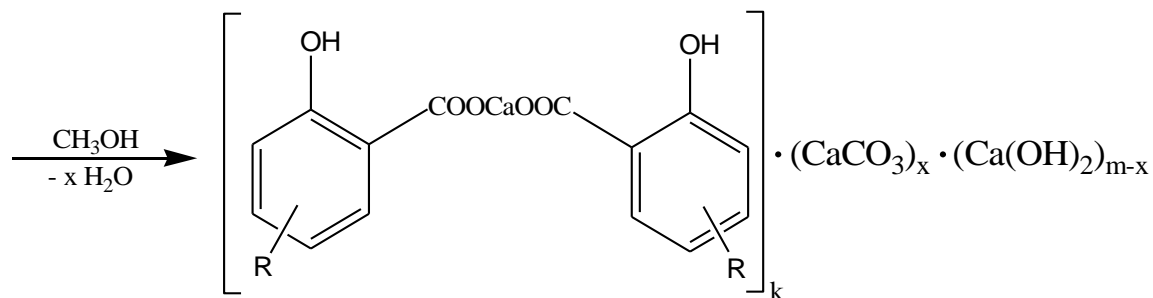
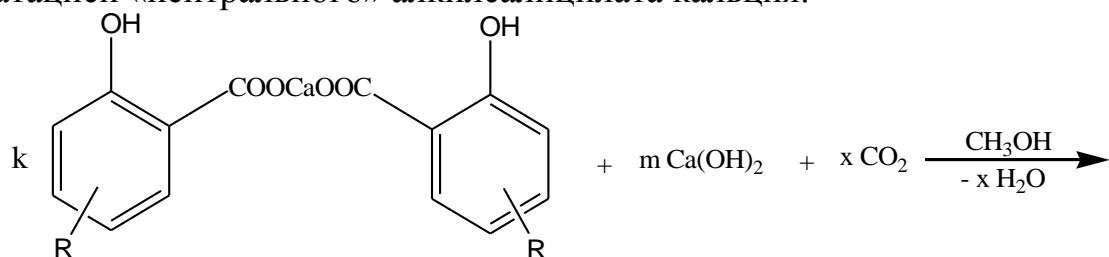
Следует отметить, что высокощелочные алкилсалицилаты считаются наиболее эффективными детергентами [79].

Ниже приведён химизм производства «нейтрального» алкилсалицилата – присадки Детерсол-50.

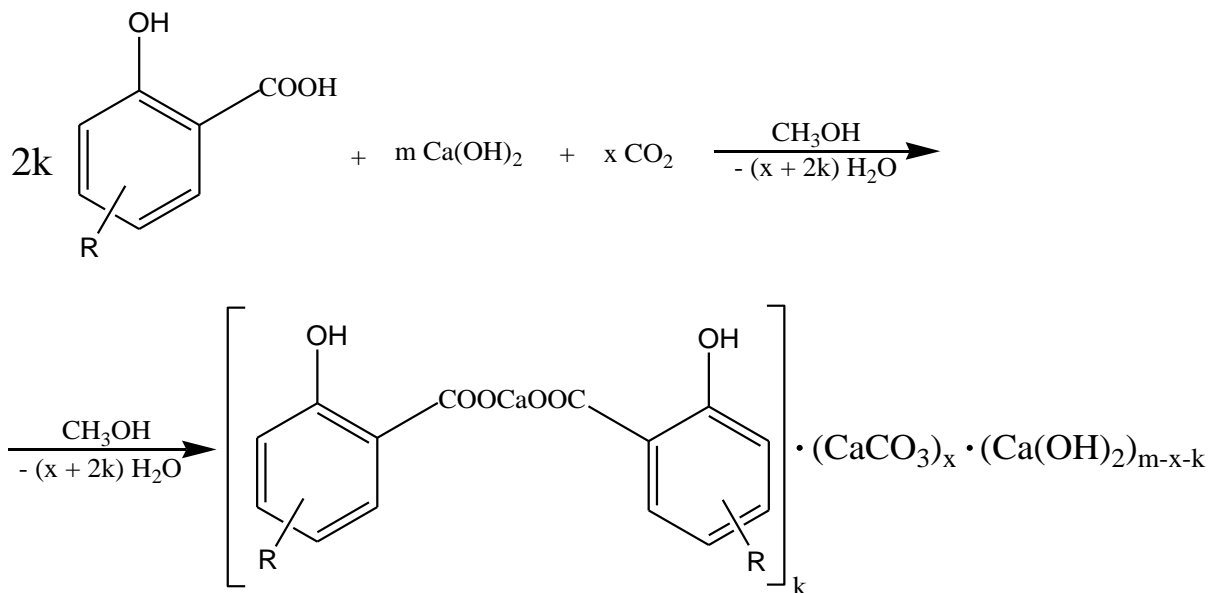




Средне- и высокощелочные алкилсалицилатные присадки получают карбонатацией «нейтрального» алкилсалицилата кальция:



В промышленности реализована карбонатация непосредственно алкилсалициловых кислот:



Ацилсалицилатные присадки

В последнее время большой интерес вызывает использование рапсового масла для производства топлив и смазочных материалов. Украинскими учёными разработан способ получения из этого масла высокощелочных детергентов, подобных алкилсалицилатам.

Получают эти детергенты следующим образом [79].

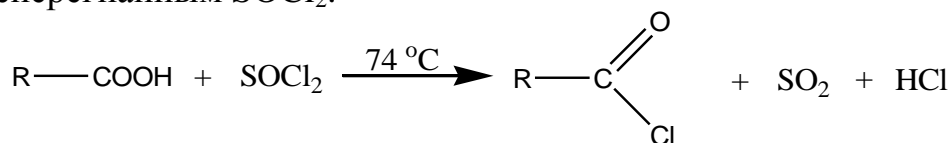
Омылением раствором NaOH с последующей нейтрализацией соляной кислотой из рапсового масла выделяются жирные кислоты (в основном непредельные – см. таблицу 3).

Таблица 3

Состав кислот, содержащихся в рапсовом масле

Кислота	Содержание, % масс.
Миристиновая	1,0
Пальмитиновая	1,0
Стеариновая	1,0
Олеиновая	29,0
Линолевая	15,0
Эруковая	15,0

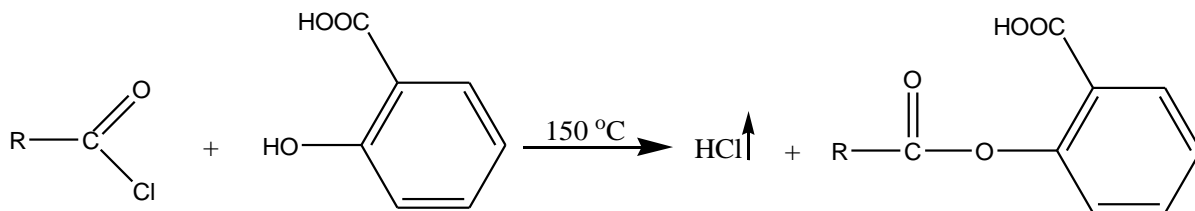
Дальше получают хлорангидриды этих кислот реакцией со свежеперегранным SOCl_2 :



Реакция проводится при перемешивании в токе азота до окончания выделения хлористого водорода (2 ч). Избыток SOCl_2 отгоняют.

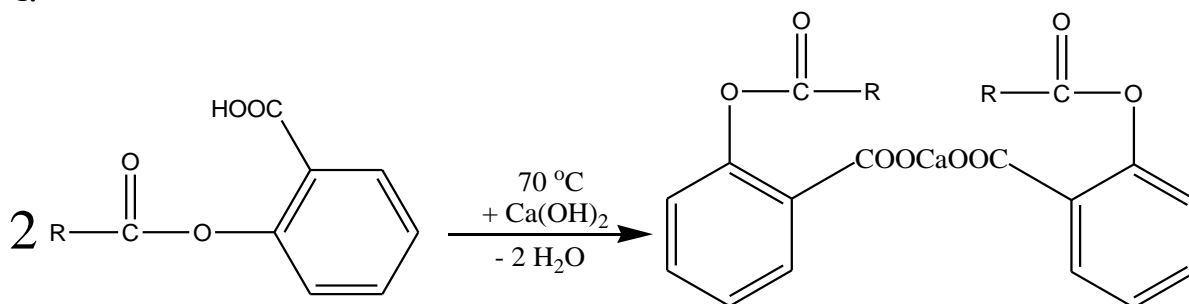
Получаемый продукт жидкий, дымящийся, тёмного цвета.

Затем реакцией хлорангидридов с салициловой кислотой получают сложные эфиры этой кислоты (их называют *салицилат-эстерами*):



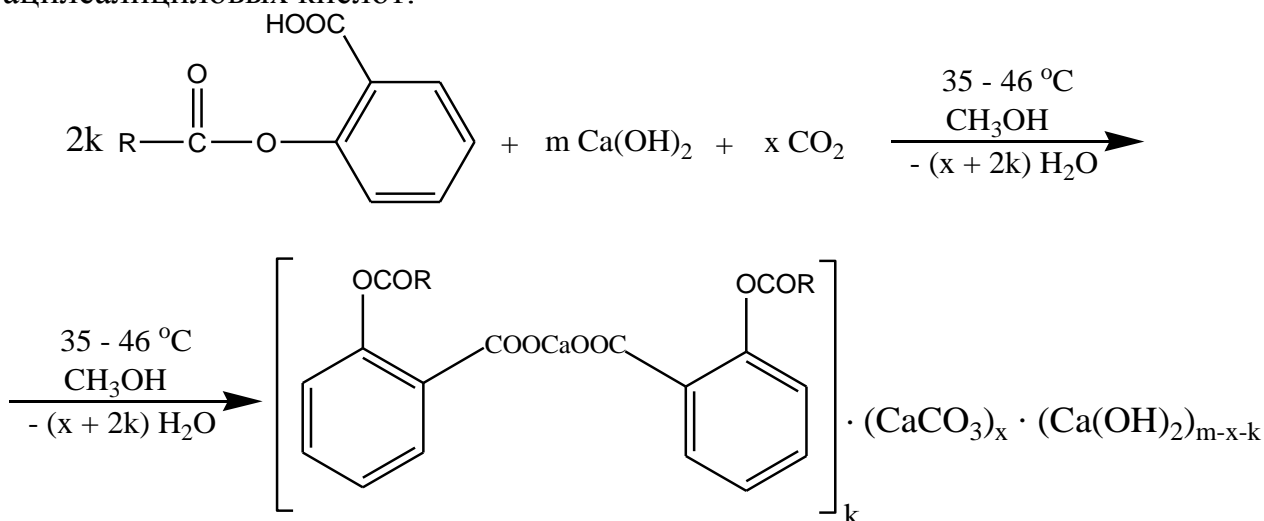
Реакция проводится при перемешивании в токе азота с одновременной отгонкой воды и соляной кислоты в течение 2,5 ч.

Полученные салицилат-эстеры представляют собой ацилсалициловые кислоты. Из них получают ацилсалицилаты, которые могут быть использованы в качестве высокощелочных детергентных присадок. «Нейтральные» ацилсалицилатные присадки получают нейтрализацией салицилат-эстеров гидроксидом кальция. Реакцию проводят в изопропиловом спирте в течение 1 ч:



По окончании реакции непрореагировавший $\text{Ca}(\text{OH})_2$ отделяют центрифугированием, затем полученный раствор упаривают в вакууме водоструйного насоса. Получаемый продукт твёрдый.

Высокощелочные ацилсалицилаты кальция получают карбонатацией ацилсалициловых кислот:



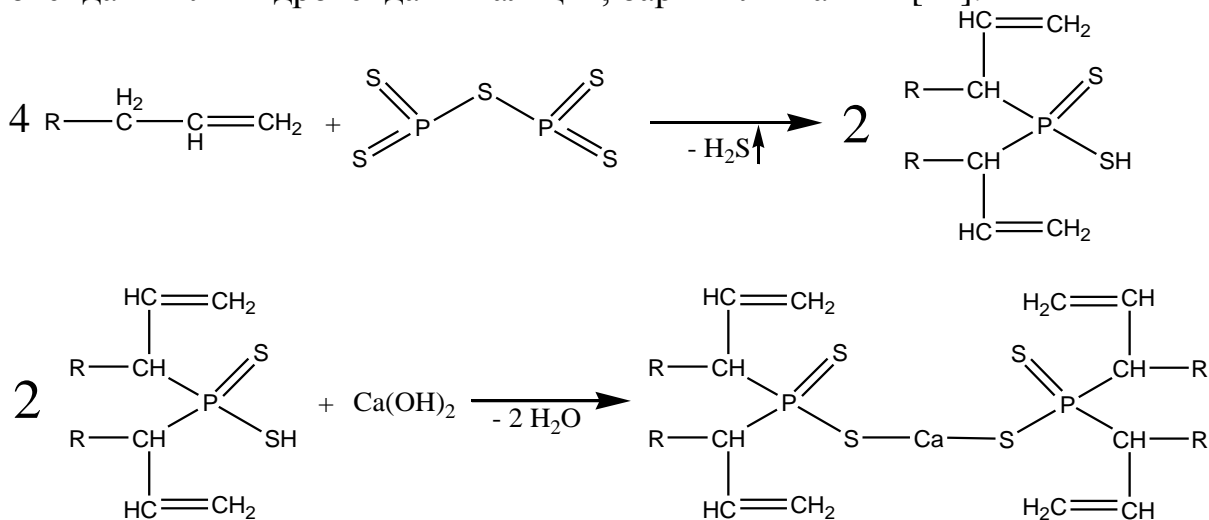
Время реакции (поглощения расчётного количества CO_2) составляет 8 мин. В качестве растворителя используется толуол. Получаемый продукт гелеобразный.

Выделенные из рапсового масла непредельные кислоты можно прогидрировать и затем получить ацилсалицилатные присадки на основе полученных предельных кислот.

Учитывая ограниченность мировых запасов нефти и газа, производство и применение детергентных присадок на основе растительного сырья можно считать весьма перспективной задачей.

Фосфонатные присадки

Фосфонаты металлов представляют собой производные тиофосфорной кислоты; их получают в результате реакции *полиолефинов* (например, полиизобутилена со сравнительно низкой молекулярной массой) с *пентасульфидом фосфора* и последующей обработки продуктов реакции оксидами или гидроксидами кальция, бария или магния [22]:



При соотношении барий : фосфор = 5 : 1 эти присадки обладают ярко выраженной способностью препятствовать образованию низкотемпературных шламов; при соотношении 10 : 1 металлсодержащие полимерные присадки (фосфонаты) более эффективны в условиях высоких температур [23].

На эффективность действия фосфонатов металлов в моторных маслах большое влияние оказывает также величина молекулярной массы полиизобутилена, использованного при синтезе присадок. Так, с увеличением этой массы с 400 до 1200 чистота поршня одноцилиндрового двигателя Caterpillar возрастает с 55 до 95 баллов [24].

Выпускаются также средне- и высокощелочные фосфонаты.

Однако из-за наличия в своих молекулах фосфора присадки данного типа имеют недостаток, характерный для дитиофосфатов: отравляют катализаторы дожигания автомобилей.

Алкилфенольные присадки

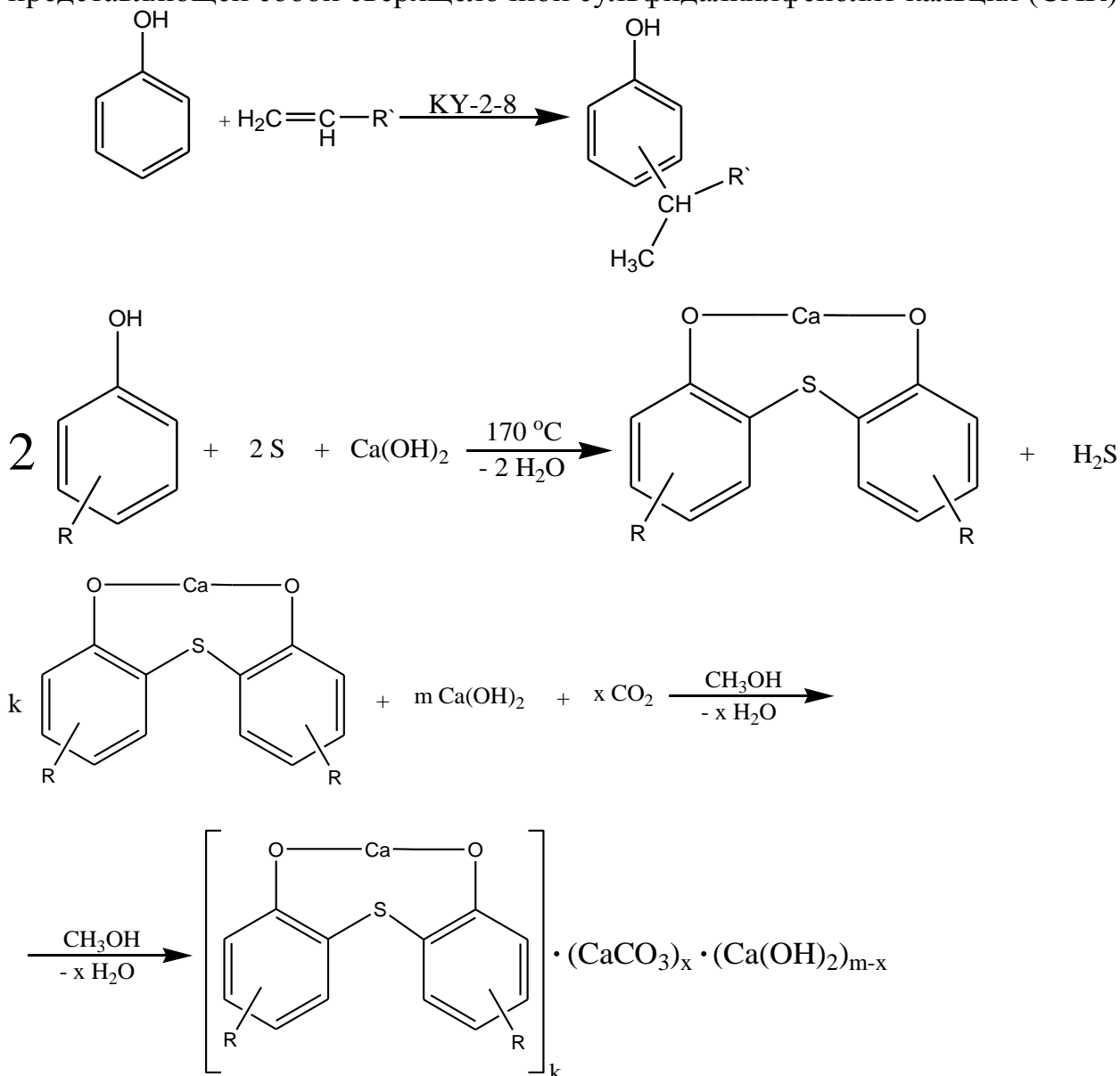
В эту большую группу моющих присадок входят соли алкилфенолов, алкилфенолсульфидов (*фенаты*) и продуктов конденсации алкилфенолов с формальдегидом. Чтобы присадки этой группы были растворимыми в маслах, алкильная группа в фенольном кольце должна содержать не менее 8 атомов углерода.

Наибольшее распространение получили алкилфеноляты кальция и бария. Их получают взаимодействием алкилзамещённых фенолов с оксидом (или гидроксидом) металла. Высокощелочные алкилфеноляты получают введением в их состав карбоната щелочноземельного металла методом карбонатации, как и в случаях получения высокощелочных сульфонатов и алкилсалицилатов, при этом образуется система из алкилфенолята и дисперсии карбоната металла.

Фенаты – наиболее массовые присадки среди фенолятов, что обусловлено широким спектром их эксплуатационных свойств и доступностью исходного сырья. Помимо моющего действия фенатные присадки обладают антиокислительным, антикоррозионным и противоизносным действием.

Разнообразие эксплуатационных свойств данных присадок достигается введением в их состав различных функциональных групп. При введении серы снижается агрессивность смазочных масел по отношению к металлам, а наличие метиленовых групп способствует повышению стойкости к окислению; высокощелочные алкилфеноляты способствуют повышению нейтрализующих свойств.

Ниже приведён синтез фенатной присадки ВНИИНП-714, представляющей собой сверхщелочной сульфидалкилфенолят кальция (САК).



Безольные диспергирующие присадки

Присадки этого типа отличаются от металлсодержащих моюще-диспергирующих присадок способностью диспергировать и удерживать во взвешенном состоянии твёрдые частицы. При их применении в маслах уменьшается образование низкотемпературных отложений (шламов) (см. ниже).

Беззольные дисперсанты также эффективно снижают коррозионный износ в дизелях, причём их действие основано не на нейтрализации коррозионно-агрессивных продуктов, а на их *солюбилизации* (растворения в ядрах своих мицелл). При добавлении к судовому дизельному маслу со щёлочностью 50 мг КОН/г 4% беззольного дисперсанта износ поршневых колец снижается на такую же величину, как и при увеличении щёлочности данного масла ещё на 15 мг КОН/г за счёт повышения концентрации в нём металлосодержащей моющей присадки [25]. Вместе с тем металлосодержащие детергенты и беззольные дисперсанты, как правило, приводят к повышенному износу трущейся пары кулачок-толкатель в автомобильных двигателях [26].

Особенностью строения данных присадок является наличие в их молекулах длинного углеводородного радикала – *олеофильной части*, обеспечивающего растворимость присадки в масле, и *полярной части* – остатка полиалкиленполиамины или сложно-эфирной группировки.

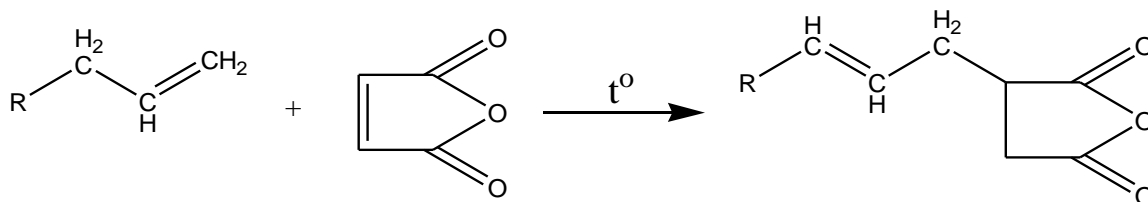
Из-за наличия в своих молекулах полярной и неполярной части беззольные дисперсанты являются *амфифильными* соединениями, благодаря чему способны к мицеллообразованию в растворах [78]. Мицеллы, образованные этими присадками в масле, имеют следующее строение: олеофильные части молекул присадок «смотрят» наружу и погружены в масло. Соответственно полярные части молекул находятся внутри мицелл и формируют их ядра. Таким образом, ядра этих мицелл являются полярными и, таким образом, способны растворять в себе полярные молекулы. Именно поэтому беззольные дисперсанты способны солюбилизировать полярные соединения, такие как вода и коррозионно-активные продукты.

К беззольным диспергирующим присадкам относятся сукцинимиды, высокомолекулярные основания Манниха, алкенилированные полиамины, полиэфиры и др. Наибольшее применение находят сукцинимиды и высокомолекулярные основания Манниха.

Сукцинимидные присадки

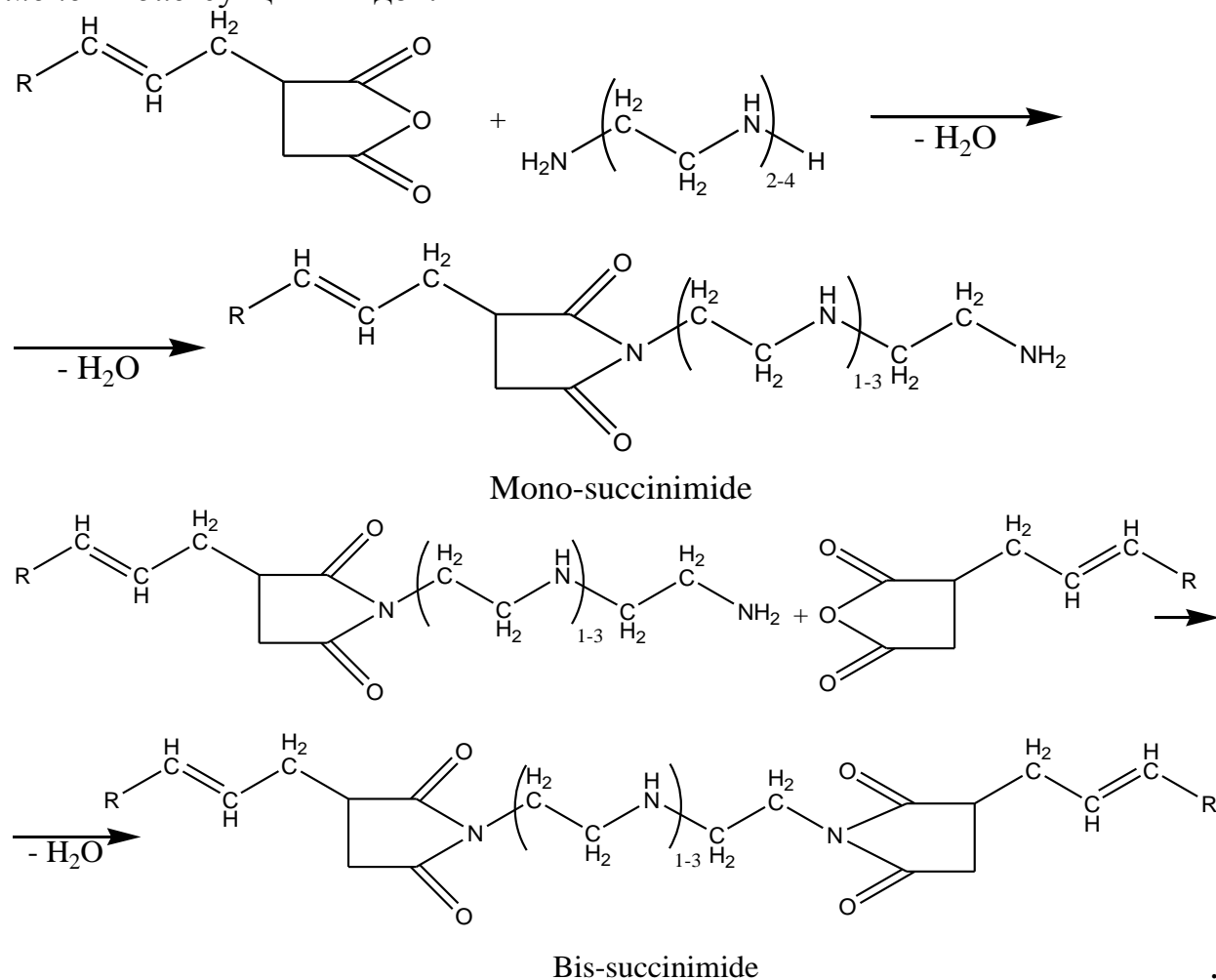
Процесс получения сукцинимидов состоит из двух основных стадий: *получение алкенилянтарных ангидридов* конденсацией полиолефинов или их галогенпроизводных с малеиновым ангидридом и *образование алкенилсукцинимидов* взаимодействием полученных алкенилянтарных ангидридов с полиаминами различного состава и строения.

Впервые конденсация малеинового ангидрида с олефинами была описана в 1934 г. Реакцию проводили в автоклаве при 180 °С в течение 2 ч [12]. При последующем изучении Альдером этой реакции с олефинами различной молекулярной массы и строения было показано, что *чем выше молекулярная масса олефина, тем легче протекает конденсация*. Альдер считал, что малеиновый ангидрид присоединяется к олефину по углеродному атому, находящемуся при двойной связи; при этом двойная связь олефина перемещается в глубь алкенильного фрагмента [12]:



Используемые полиолефины имеют молекулярную массу от 500 до 3000 (преимущественно 800-1200).

Как уже указывалось выше, полученные алкенилсукцинимиды далее взаимодействуют с полиаминами, в результате чего образуется смесь *моно-* и *бис-*сукцинимидов:



В качестве аминного компонента в основном используются полиэтиленполиамины $H_2N-(C_2H_4NH)_{2-4}-H$.

Получаемые присадки обычно представляют собой смесь 60-40% *моно-*сукцинимида и 40-60% *бис-*сукцинимида [3].

Наиболее распространённой сукцинимидной присадкой является присадка С-5А (ТУ 38 101146-77). Данная присадка является имидопроизводным янтарной кислоты и представляет собой 40-50%-ный концентрат алкенилсукцинимида в масле и непрореагировавшем полибутилене. Получают присадку С-5А приведённым выше способом, используя в качестве полиолефина полибутилен. Присадка обладает высокими диспергирующими свойствами, хорошей растворимостью в маслах, обусловленной наличием высокомолекулярного углеводородного радикала и эффективной

солюбилизирующей способностью, вызванной присутствием аминных групп (см. выше).

При взаимодействии алкенилсукцинимидов с борсодержащими продуктами (борной кислотой, оксидом бора и др.) термическая устойчивость и антикоррозионные свойства сукцинимидных присадок улучшаются [27].

Однако сукцинимиды имеют и ряд недостатков. В частности, они вызывают повышение коррозии медных деталей подшипников за счёт комплексообразования ионов меди с аминогруппами сукцинимидов. Кроме того, сукцинимидные присадки отрицательно влияют на противозадирные свойства моторных масел [12]. Исключить это влияние можно введением в масло соединений серы, фосфора, бора, сульфидов молибдена, моно- и диангидридов ароматических кислот [80].

Основания Манниха

Высокомолекулярные основания Манниха получают конденсацией алкилзамещённого фенола большой молекулярной массы, алкиленполиамин и альдегида (например, формальдегида).

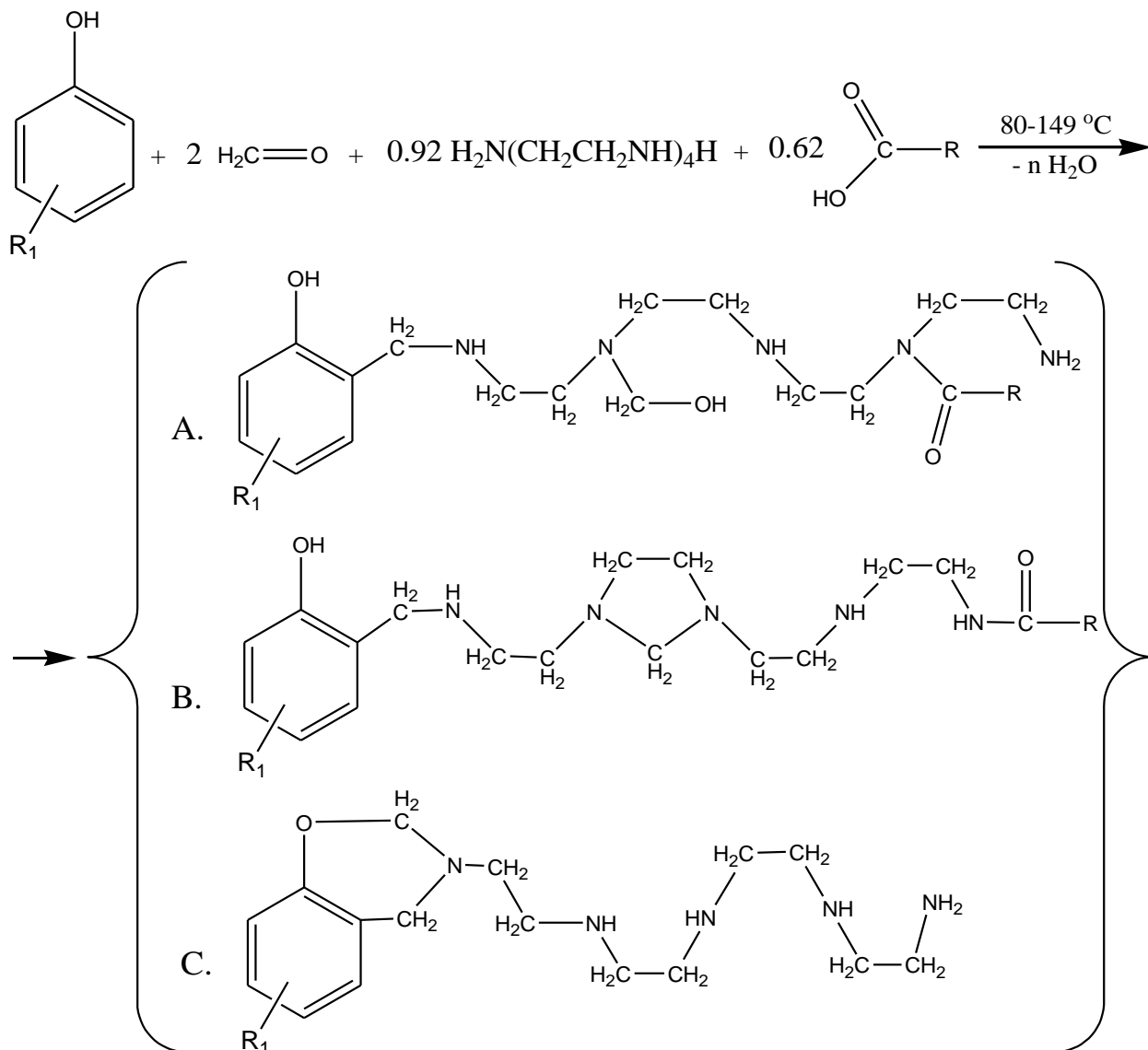
Наиболее распространённым беззольным дисперсантом на основе соединений Манниха является присадка «Днепрол» (ТУ 38 УССР 201348-84).

Эта присадка является производной алкилфенола, замещённого в орто-положении, и представляет собой высокомолекулярное основание Манниха, модифицированное борной кислотой. Вырабатывают данную присадку высшей и первой категории качества. «Днепрол» более термостабилен, чем присадка С-5А, и рекомендуется к применению в маслах, работающих при повышенных температурах в концентрации 2-3% [2]. Ниже описаны химизм и технология производства этой присадки.

Присадка «Днепрол» получается в результате смешения двух промежуточных компонентов: компонента «Манних» и борного компонента и представляет собой раствор их смеси в минеральном масле.

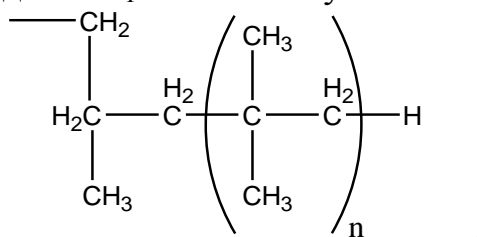
На первой стадии за счёт конденсации полиизобутилфенола, тетраэтиленпентамина (далее ТЭПА) с формальдегидом по реакции Манниха в присутствии олеиновой или алкилсалициловой кислот образуется так называемый *олеиновый компонент* [68].

При этом одна из аминогрупп ТЭПА связывается с олеиновой или алкилсалициловой кислотой, вторая первичная аминогруппа образует метилольное производное с формальдегидом, которое конденсируется с полиизобутилфенолом (с отщеплением воды) в орто-положение к фенольному гидроксилу. Избыток формальдегида вступает в реакцию с аминогруппами полученного продукта, что ведёт к образованию N-оксиметиленовых групп (структура А), бис-аминометиленовых групп (структура В) и продуктов совместной конденсации –NH– и OH-групп с формальдегидом (структура С) [68]:



Типичные структуры олеинового компонента.

Здесь и далее R_1 – полиизобутильный радикал

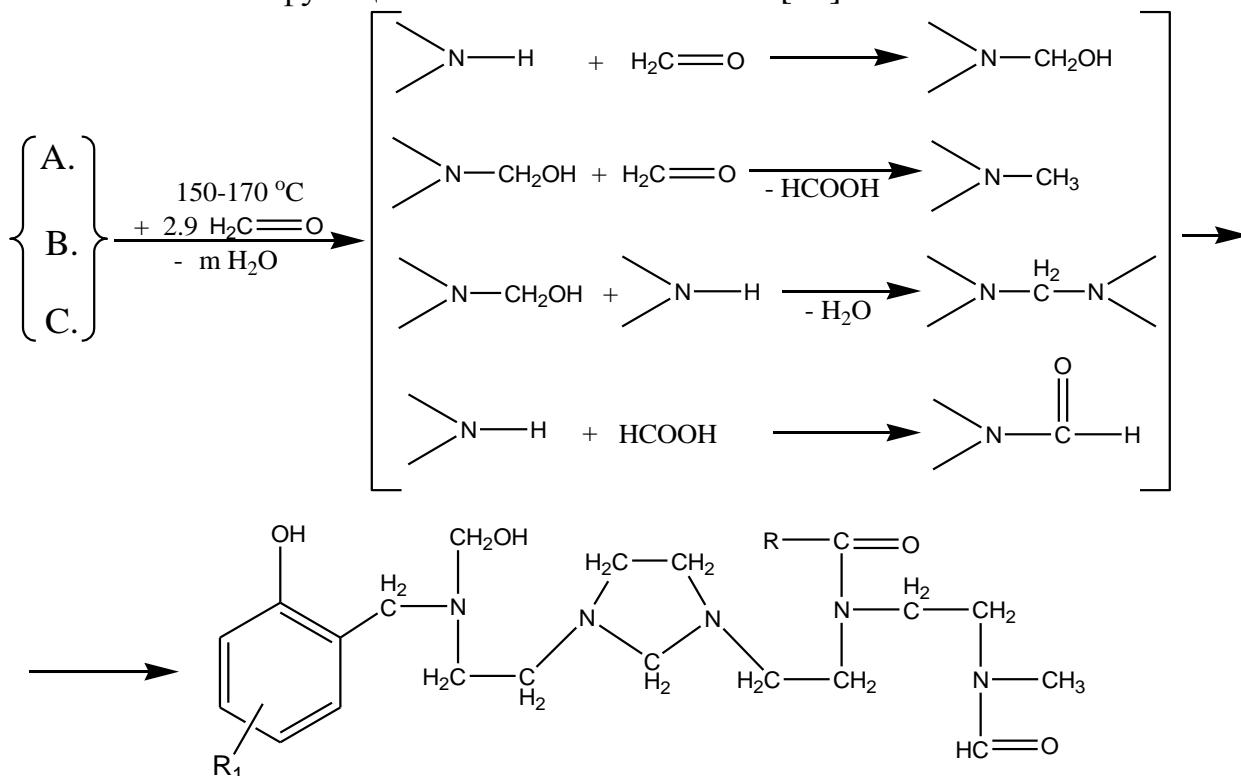


В ходе получения олеинового компонента температуру реакционной смеси повышают для удаления воды, вносимой с формалином и образующейся в результате реакции конденсации.

Олеиновая или алкилсалициловая кислота, применяемая при получении олеинового компонента, блокирует часть первичных аминогрупп ТЭПА и тем самым препятствует образованию более высокомолекулярных смолообразных продуктов, которые могут мешать нормальной фильтрации промежуточных компонентов присадки. Олеиновая или алкилсалициловая кислота входит в состав олеинового компонента частично в виде соли с аминогруппой, частично в виде амидной группы [68].

Избыток олеиновой кислоты несколько снижает эффективность присадки.

На второй стадии процесса получают компонент «Манних», обрабатывая олеиновый компонент дополнительным количеством формалина и нагревая от 150 °С до 170 °С. При этом происходят реакции между формальдегидом и аминогруппами олеинового компонента с образованием (в структурах А, В, С) дополнительных >N-CH₃ и >N-CHO группировок. В результате дальнейшего замещения атомов азота образуется более стабильный продукт, обладающий более высокими функциональными свойствами [68]:



Компонент «Манних».

Кроме того, в ходе получения компонента «Манних» завершается амидообразование с олеиновой кислотой.

Борный компонент получается взаимодействием компонента «Манних» с борной кислотой при температуре 80-180 °С. При этом происходит дегидратация борной кислоты, и её дегидратированные формы (метaborная кислота, полиборные кислоты, борный ангидрид) связываются с компонентом «Манних» частично химически (через атомы азота), а главным образом солюбилизируются им в коллоидном состоянии [68].

Жидкие и газообразные отходы производства присадки «Днепрол» сжигаются в печи при температуре до 1050 °С. Твёрдые отходы вывозятся и накапливаются на полигоне для дальнейшего захоронения отходов [68].

Отличительная особенность беззольных дисперсантов – высокая адсорбционная способность [28], которая определяет их стабилизирующее действие. Присадки типа сукцинимидов также очень эффективные солюбилизирующие агенты, чем выгодно отличаются от моюще-диспергирующих присадок других типов.

В частности, сукцинимиды обеспечивают более эффективный переход асфальтенов в коллоидный раствор, чем сульфонаты и алкилфеноляты металлов. Так, солюбилизирующее действие 0,1% сукцинимида значительно эффективнее, чем действие 0,5% высокощелочного сульфоната кальция или

высокощелочного алкилфенолята кальция; действие 0,5% сукцинимидов существенно превосходит действие 1% сульфоната или алкилфенолята металла [1].

То есть сукцинимиды проявляют солубилизирующее действие при значительно меньших концентрациях, чем моюще-диспергирующие присадки других типов [29], так как характеризуются значительно более низкой *критической концентрацией мицеллообразования*.

У сукцинимидов преобладающее влияние на образование адсорбционных слоёв оказывает остаток полиалкиленполиамина [30]. Адсорбционная способность сукцинимидов резко увеличивается в области критической концентрации мицеллообразования [28]. Можно полагать, что высокая эффективность солубилизирующего и стабилизирующего действия сукцинимидов обусловлена образованием *специфических мицеллярных структур* молекулами присадок этого типа [1].

Для сукцинимидов характерна способность солубилизировать воду и благодаря этому сохранять эффективность действия в её присутствии. Именно это и вызывает снижение образования низкотемпературных отложений в двигателях внутреннего сгорания. Кроме того, при введении беззольных диспергирующих присадок уменьшается опасность образования зольных отложений в камере сгорания бензиновых двигателей и связанного с этим преждевременного самовоспламенения рабочей смеси [1].

В связи с отмеченными специфическими особенностями беззольные дисперсанты являются неизменными компонентами моторных масел, рассчитанных на всесезонное применение и длительную бесшумную работу в двигателях внутреннего сгорания [31].

Недостатком беззольных диспергирующих присадок является их меньшая по сравнению с металлосодержащими моющими присадками термическая устойчивость. Поэтому поиски беззольных соединений, обеспечивающих эффективное моюще-диспергирующее действие в зоне поршневых колец теплонапряжённых двигателей, продолжаются.

Беззольные диспергирующие присадки позволяют не только предотвращать образование шламов при низкотемпературных режимах работы двигателя, но и снизить концентрацию зольных детергентов благодаря *синергизму* действия присадок этих двух типов.

Следует отметить, что до сих пор не удалось получить беззольные диспергирующие присадки, которые позволяли бы получить масло для дизелей с наддувом без применения зольных детергентов (сульфонатов, фенолятов или салицилатов). Поэтому в форсированных дизельных двигателях применяют композиции зольных детергентов и беззольных дисперсантов.

В результате физико-химических исследований в области применения сукцинимидных присадок установлены следующие *синергетические эффекты*:

- воздействия антиокислителей типа дитиофосфатов на высокотемпературную диспергирующую способность сукцинимидов [29,32],
- дитиофосфатов – на низкотемпературную диспергирующую способность сукцинимидов [33,34],

– высокощелочных детергентных присадок (сульфонатов, фенолятов, фосфонатов) – на способность сукцинимидов предотвращать образование низкотемпературных шламов [34].

Также установлен синергизм по высокотемпературным диспергирующим (детергентным) свойствам высокощелочных детергентов (например, сульфонов, салицилатов и фенолятов) с сукцинимидными присадками [33].

Это можно объяснить тем, что высокощелочные сульфонаты, а также салицилаты обладают высоким «собственно моющим», т. е. детергентным действием. У сукцинимидов это свойство проявляется слабо, зато они обладают наиболее высоким стабилизирующим эффектом.

По мнению большинства авторов, обеспечение чистоты всех деталей двигателя, соприкасающихся с маслом, объясняется образованием защитных плёнок на поверхности частиц загрязнений и металлов [35], соллюбилизацией нерастворимых продуктов окисления масла и неполного сгорания топлива [29] и диспергированием – стабилизацией суспензий последних [32-34]. Ввиду того, что индивидуальным присадкам эти отдельные функции присущи в разной степени, оптимальный суммарный результат достигается при правильном сочетании отдельных видов присадок с учётом механизма их действия и подбора соответствующих композиций.

Использование синергетических эффектов позволяет уменьшить расход присадок и тем самым достичь минимальной себестоимости производства моторного масла. Важность этого фактора возрастает с повышением требуемого качества масла (расход присадок в оптимальных и неудачных композициях может изменяться в 2 раза) [3].

Одним из наиболее важных синергетических эффектов является синергизм сукцинимидных присадок с антиокислителями типа дитиофосфата цинка.

Как уже указывалось выше, при сочетании сукцинимидов с дитиофосфатами цинка возможен синергетический эффект, в связи с чем соллюбилизирующая способность композиций этих присадок оказывается существенно выше, чем каждой присадки в отдельности [29, 49]. Установлено, что эффективность соллюбилизирующего действия композиции сукцинимидов с дитиофосфатом цинка зависит от их соотношения в смеси и строения каждого из них [50, 51]. Особенно значительный синергетический эффект при соллюбилизации наблюдается при сочетании сукцинимидов с диалкилдитиофосфатом цинка [1]. Оптимальные соотношения этих присадок в смеси способствуют более значительному переводу асфальтенов из осадка в коллоидный раствор и уменьшению размеров их частиц в растворе [51].

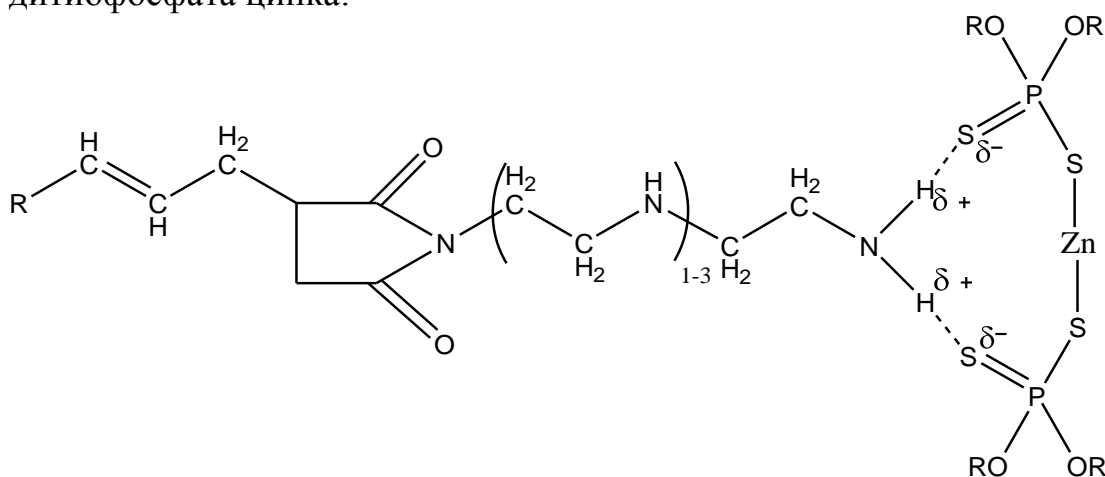
У диалкилдитиофосфатов цинка радикал нормального строения предпочтительнее, чем радикал изостроения, так как приводит к некоторому повышению соллюбилизирующей способности их смесей с присадкой сукцинимидного типа; в случае увеличения длины алкильного радикала дитиофосфата цинка синергетический эффект при соллюбилизации несколько снижается. Оба отмеченных факта, по-видимому, объясняются увеличением стерических препятствий, возникающих при взаимодействии дитиофосфата цинка с сукцинимидом [52].

Известны попытки объяснить синергетический эффект, наблюдаемый при солюбилизации смесей сукцинимид с дитиофосфатом цинка, повышенной адсорбцией сукцинимид на поверхности, на которой уже адсорбирован дитиофосфат цинка [53]. Однако авторы указанной работы не учитывают, что при использовании смеси сукцинимид и дитиофосфата цинка присадки адсорбируются не последовательно, а одновременно. Это оказывает существенное влияние на поведение присадок: если в первом случае адсорбция усиливается, то во втором (т. е. при одновременной адсорбции сукцинимид и дитиофосфата цинка) наблюдается конкуренция сукцинимид и дитиофосфата цинка при образовании адсорбционных слоёв [54]. Последнее исключает возможность объяснения синергетического эффекта смеси этих присадок повышенной адсорбцией сукцинимид в присутствии дитиофосфата цинка.

В связи с изложенным, видимо, правильнее объяснять синергетическое действие композиций сукцинимид с антиокислительными присадками типа дитиофосфата цинка на солюбилизацию взаимодействием компонентов указанной смеси [55]. Аналогично можно, по-видимому, объяснить синергетический эффект при солюбилизации смесей сукцинимид с 2,2'-метилден-бис(4-метил-6-трет-бутилфенолом) [29], так как при сочетании этих присадок наблюдается взаимодействие между компонентами смеси, о чём свидетельствует изменение частот поглощения и коэффициентов погашения полос отдельных связей при исследовании ИК-спектров присадок [55]. Вместе с тем сукцинимид и 4,4'-метилден-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол), не проявляющие синергизма в смеси, инертны друг к другу – при их сочетании никаких изменений в ИК-спектрах присадок обнаружено не было [55].

Можно полагать, что отмеченное выше взаимодействие присадок в композициях сукцинимид с дитиофосфатом цинка и бис-фенолом является следствием образования *водородной связи*, что, в свою очередь, приводит к изменению структуры мицелл сукцинимид, оказывающих решающее влияние на эффективность солюбилизирующего действия.

Данная водородная связь образуется, скорее всего, между водородными атомами NH_2 -групп молекул *моно*-сукцинимид и атомами серы молекул дитиофосфата цинка:



При исследовании сочетаний сукцинимид с 2,2'-метилден-бис(4-метил-6-трет-бутилфенолом) было также установлено положительное взаимное влияние на стабильность обеих присадок к разрушению; при этом повышается

эффективность действия каждого из компонентов и задерживается процесс их срабатывания [49]. Так, в присутствии бис-фенола структурные изменения сукцинимидов оказались менее значительными [56], а в присутствии последних бис-фенол срабатывается в меньшей степени, чем при испытании масла только с антиокислительной присадкой [57].

Приведённые выше данные свидетельствуют о возможности создания высокоэффективных композиций на основе синергетических сочетаний сукцинимидов с антиокислительными присадками различных типов. Исследование механизма действия присадок, используемых в смеси, способствует разработке рекомендаций по рациональному их применению в маслах.

Металлсодержащие присадки повышают зольность масла, что может приводить к таким нежелательным явлениям, как образование зольных отложений в камере сгорания (на клапанах и днище поршня), замыкание электродов свечей зажигания, преждевременное воспламенение рабочей смеси или детонация, прогар выпускных клапанов и поршневых колец (из-за зольных отложений), абразивный износ. Поэтому *сульфатную зольность* (содержание металла в масле, выраженное в процентах сульфата этого металла) масел обычно ограничивают верхним пределом, значение которого зависит от конструкции двигателя и условий его эксплуатации. Кроме того, металлсодержащие присадки вызывают необходимость применения бензина с более высоким октановым числом [36].

Из-за вышеперечисленных факторов *в некоторых двигателях внутреннего сгорания* (работающих на газообразном топливе, авиационных поршневых) *используют масла только с беззольными присадками.*

Кроме рассмотренных выше беззольных дисперсантов распространены также беззольные антиокислительные и антикоррозионные присадки. Среди присадок этих типов предпочтительны беззольные дитиофосфаты, дитиокарбаматы и фосфонаты, содержащие азот; сульфиды, дисульфиды, сульфоксиды, пространственно затруднённые алкилфенолы (см. выше) и производные аминифенолов.

Беззольные дитиофосфаты получают нейтрализацией дитиофосфорных кислот аминами, взаимодействием дитиофосфорных кислот с амидами непредельных карбоновых кислот, конденсацией диэфиров дитиофосфорных кислот с альдегидами и аминами. Присадки, полученные последним способом, отличаются более высокой стабильностью при повышенной температуре [37].

Присадки, улучшающие смазывающие свойства масел

Для улучшения смазывающей способности масел и обеспечения нормальной работы современных тяжелонагруженных двигателей и механизмов применяют *противозадирные, противоизносные и антифрикционные* присадки. Противоизносные присадки предотвращают повреждение и интенсивный износ трущихся поверхностей при умеренных нагрузках (путём защиты их от непосредственного контакта друг с другом), противозадирные – предотвращают заедание при сверхвысоких нагрузках, повышая критическую нагрузку заедания, а антифрикционные снижают или стабилизируют коэффициент трения.

Противоизносные и противозадирные присадки

Напомним, что действие противоизносных присадок основано главным образом на их адсорбции на металлических поверхностях трущихся деталей и химической активности образуемых присадками на этих поверхностях граничных слоёв.

В качестве противоизносных и противозадирных присадок для моторных масел используют производные дитиофосфорных кислот (чаще всего – дитиофосфаты цинка и дитиокарбаматы) и осернённые углеводороды, для трансмиссионных и промышленных масел – композиции серуфосфоразотсодержащих присадок.

В частности диалкилдитиофосфаты являются радикальным средством предохранения деталей привода клапанов V-образных бензиновых автомобильных двигателей от задира, питтинга и интенсивного износа [40].

Для указанных трущихся деталей (пара трения кулачок-толкатель) характерны высокие контактные напряжения (до 3000-7500 кг/см²) и усталость их поверхности в связи с циклически повторяющимся воздействием высоких напряжений. В этих условиях наиболее эффективны диалкилдитиофосфаты цинка, которые при умеренной температуре разлагаются на продукты, взаимодействующие с металлом поверхности толкателей и образующие на поверхностях трения защитные плёнки [41,10]. При высоких рабочих температурах и умеренных нагрузках, например в зоне первого поршневого кольца, наблюдается превосходство более термоустойчивых диарилдитиофосфатов цинка [9,41]. Так, при испытании в одноцилиндровом дизеле масла с диарилдитиофосфатом цинка износ хромированных поршневых колец был более чем в два раза меньше, чем при испытании масла, содержащего диалкилдитиофосфат цинка [42]. Поэтому вполне оправдано применение смеси диалкил- и диарилдитиофосфата цинка в моторных маслах, так как при этом обеспечивается эффективное противоизносное действие дитиофосфата цинка во всём диапазоне рабочих температур и нагрузок, характерных для трущихся деталей двигателей внутреннего сгорания.

Антифрикционные присадки

В качестве антифрикционных присадок применяют различные беззольные полярно-активные соединения, маслорастворимые молибден- и борсодержащие продукты, а также неорганические дисперсии, содержащие Мо, В, графит и др.

Например, широкое распространение получило применение *суспензии дисульфида молибдена*.

Первые попытки использования суспензии MoS₂ в автомобильных моторных маслах относятся к середине 50-х годов; однако они не дали положительных результатов вследствие недостаточно высокой стабильности этих суспензий. В конце 60-х годов технология получения стабильных суспензий MoS₂ была усовершенствована (в основном за счёт изготовления порошка MoS₂ однородного состава размером частиц <1 мкм) [43,44]. При введении 1% дисульфида молибдена в моторные масла снижаются трение и износ трущихся деталей двигателя, главным образом в условиях граничной смазки. Это достигается в результате образования на поверхности защитных

плёнок, состоящих из ориентированных частиц MoS_2 , причём щелочные поверхностно-активные вещества способствуют взаимодействию MoS_2 с поверхностью [44].

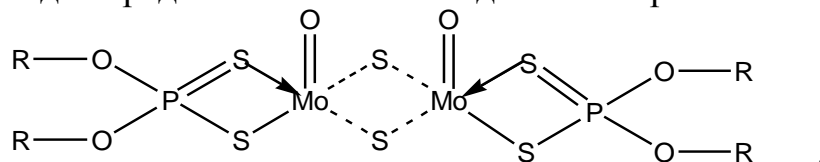
Плётка, которую дисульфид молибдена образует на трущихся поверхностях, имеет низкий коэффициент трения, и способна предохранять поверхность металла при больших нагрузках. В то же время эта плётка химически инертна и термостабильна, что обуславливает её использование при температуре от 200 до 600 °C и больших контактных давлениях [45-47].

Предполагается, что смазочные свойства MoS_2 основываются на пластинчатой структуре, когда каждая пластинка содержит слой молибденовых атомов, заключённый между двумя слоями атомов серы. Под действием внешних сил отдельные слои имеют тенденцию к скольжению относительно друг друга, но в то же время, за счёт усиления связи металл-сера, прочно удерживаются на металлической поверхности [48].

Влияние суспензии MoS_2 на трение в двигателях внутреннего сгорания весьма значительно; в частности, в результате применения MoS_2 в моторных маслах затраты мощности двигателя на трение могут быть снижены на 2-12%, а это в свою очередь ведёт к уменьшению расхода топлива в среднем на 4,4% [43].

В последнее время синтезированы растворимые молибденсодержащие соединения – присадки к маслам, которые при высоких температурах разлагаются с образованием MoS_2 , MoO_3 или их модификаций. К таким присадкам относится продукт, выпускаемый американской фирмой Vanderbilt под наименованием **MOLYVAN L**. Результаты испытания этой присадки в моторных маслах показали её высокую эффективность как противоизносного и антифрикционного агента; успешными оказались также её испытания в трансмиссионном масле, где эта присадка проявила бóльшую эффективность, чем MoS_2 [44]. Ниже приводятся некоторые данные проспекта фирмы Vanderbilt о составе и свойствах присадки MOLYVAN L.

Данная присадка представляет собой соединение строения



Плотность присадки при 15 °C 1080 кг/м³; вязкость при 99 °C $\approx 9,0$ мм²/с; содержание фосфора 4,5%, серы 14%, молибдена (в виде MoO_3) 10,6% масс. Присадка полностью растворима в масле; в воде она не растворяется. При добавлении 1% присадки MOLYVAN L к моторному маслу SAE 20W-40, относящемуся по классификации API к группе SE, износ поршневых колец автомобильного бензинового двигателя снизился на 20%; одновременно в 2 раза снизился расход масла. Аналогичный результат был получен при длительных (1000 ч) испытаниях V-образного автомобильного бензинового двигателя Chevrolet 327 на масле SAE 30 [44].

Отличительной особенностью присадки MOLYVAN L является то, что её работоспособность и эффективность проявляются в условиях умеренных и высоких контактных напряжений; поэтому она применима в качестве

противоизносной и антифрикционной присадки в моторных и трансмиссионных маслах. Рекомендуемая концентрация данной присадки в моторных маслах 1-2%; в трансмиссионных маслах (включая гипоидные) 2-5%.

Присадка MOLYVAN L хорошо совмещается с присадками других типов. Поэтому её применяют в загущенных и незагущенных моторных маслах различного назначения, включая моторные масла серии 3.

Депрессорные присадки

Способность масел сохранять подвижность при пониженных температурах определяется их химическим составом. Наличие высококипящих веществ, в первую очередь *парафиновых углеводородов с прямой цепью*, обуславливает застывание масел при понижении температуры. При этом подвижность масла теряется из-за образования кристаллической структуры таких углеводородов. Понизить температуру застывания масел можно либо удалением парафиновых углеводородов путём депарафинизации, либо введением в масла *депрессорных присадок*.

Депарафинизация масел (см. выше) – чрезвычайно дорогостоящий процесс, причём с увеличением его глубины затраты прогрессивно возрастают.

Более того, полное удаление из состава масел парафинов приводит к ухудшению других свойств масел, а именно индекса вязкости, то есть к значительному изменению вязкости масла при изменении температурных режимов работы двигателя. Поэтому экономически более выгодно проводить частичную депарафинизацию, а дальнейшее снижение температуры застывания масел обеспечивать с помощью депрессорных присадок.

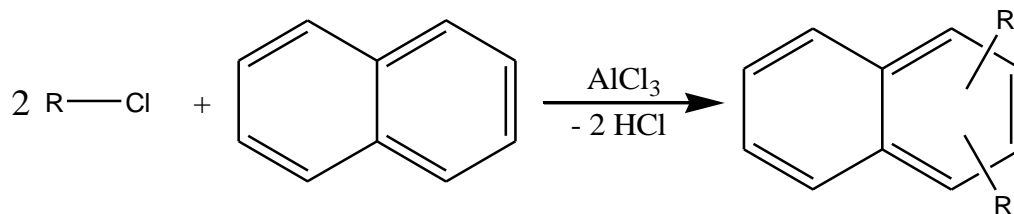
Итак, назначение присадок данного типа – понижать температуру застывания смазочных масел и обеспечивать их текучесть при низких температурах. Действие *депрессаторов* основано на их адсорбции на мельчайших кристалликах парафина и предотвращении их роста, в результате чего текучесть масла не нарушается [1].

Другими словами, снижение температуры застывания достигается за счёт модифицирования кристаллической структуры твёрдых углеводородов с сохранением подвижности масла.

Депрессорный эффект, оцениваемый разностью температур застывания масла без добавления и с добавлением депрессорной присадки, зависит как от химического состава масла, так и от характера депрессатора. В качестве депрессорных присадок применяют органические соединения, имеющие в своём составе алкильные цепи прямолинейного строения и определённой длины.

К ним относятся продукты алкилирования фенолов и нафталинов хлорированным парафином, а также полимерные продукты, в частности полимеры эфиров метакриловой кислоты.

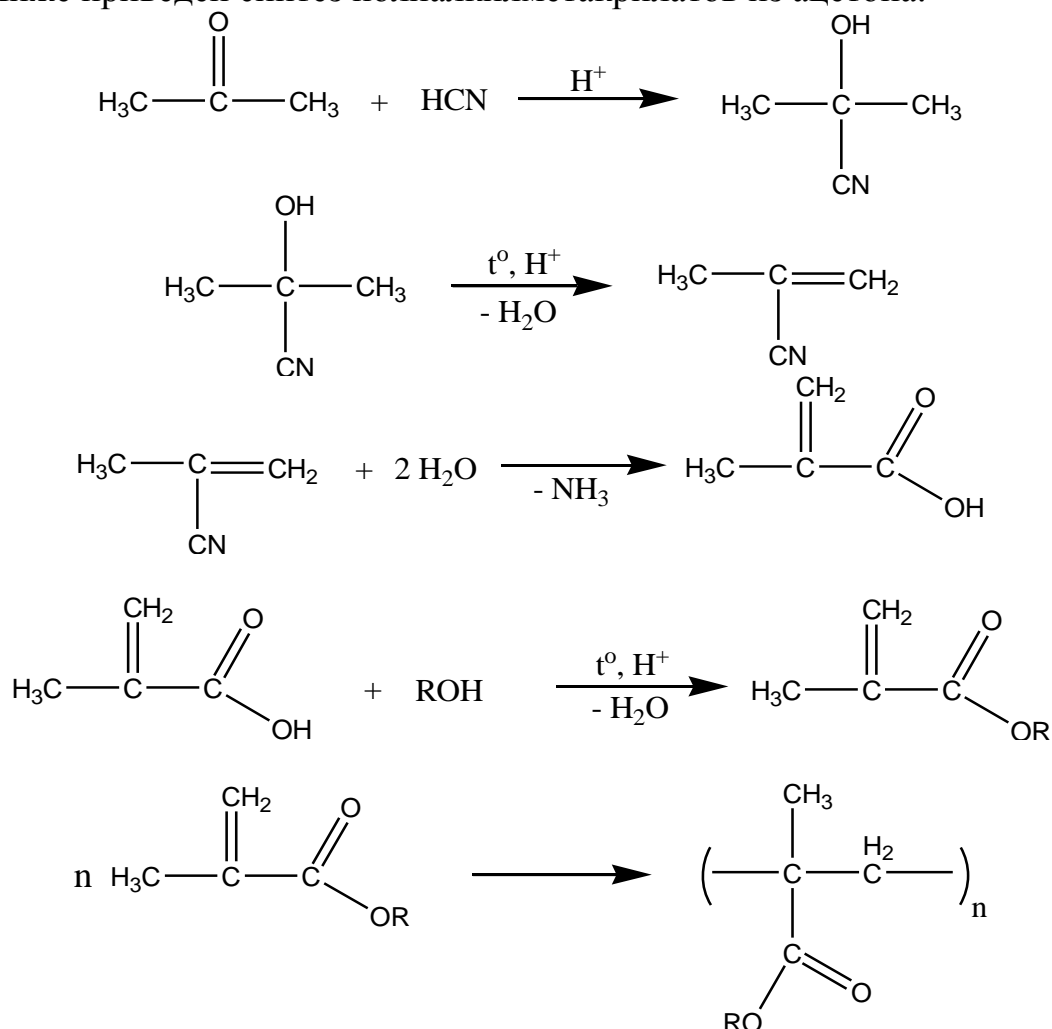
Первая депрессорная присадка (продукт алкилирования нафталина моноклорпарафином) была получена в 1931 г., она получила название Paraflou:



где R – алкильный радикал состава $\text{C}_{25}\text{H}_{51}$ [63].

Депрессаторы, выпускаемые под маркой Santopour, представляют собой продукты конденсации парафина или фталевого ангидрида с фенолом. Широко распространены также депрессорные присадки, известные под названиями Acryloid, Plexol, Viscoplex и Garbacryl; все они относятся к полиалкилметакрилатам [1].

Ниже приведён синтез полиалкилметакрилатов из ацетона.



Молекулярная масса полимерных присадок, используемых для снижения температуры застывания смазочных масел, как правило, не превышает 8000-10000.

Одной из наиболее распространённых отечественных депрессорных присадок является присадка ПМА «Д» (ТУ 6-01-270-84).

Данная присадка высшей категории качества представляет собой 30-40%-ный раствор в масле И-20А полимеров эфиров метакриловой кислоты и синтетических жирных первичных спиртов типа «Альфол» фракции $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ [2]. Как депрессатор используют в моторных, трансмиссионных, гидравлических и

других маслах в концентрации до 1%. Присадка обладает также загущающими свойствами, её применяют в широком ассортименте масел для повышения вязкости и индекса вязкости.

Вязкостные присадки

Вязкостные, или загущающие присадки предназначены для повышения вязкости и индекса вязкости смазочных масел. При их добавлении к маловязкой основе получают масла, обладающие пологой вязкостно-температурной кривой и хорошей прокачиваемостью при низких температурах. В связи с этим вязкостные присадки широко распространены в так называемых *загущенных* (моторных и трансмиссионных) маслах (multigrade oils).

С использованием вязкостных присадок получают всесезонные, северные и арктические масла. Присадки этого типа, наряду с присадками, улучшающими смазывающие свойства масел, позволяют создавать смазочные масла, обеспечивающие меньший расход топлив в двигателях. В качестве вязкостных присадок используют различные полимерные и сополимерные продукты: полиизобутены, полиметакрилаты (высокомолекулярные полимеры эфиров метакриловой кислоты и алифатических спиртов), поливинилалкиловые эфиры, а также стиролдиеновые сополимеры и полимеры на основе этилена и пропилена [38, 39].

Молекулярная масса вязкостных присадок, применяемых для получения загущенных масел, колеблется от 5000-10000 до 100000-200000 и более. С увеличением молекулярной массы загущающая способность вязкостных присадок возрастает; одновременно ухудшается их механическая стабильность, т. е. способность препятствовать механической деструкции [1].

В связи с этим при выборе вязкостных присадок для того или иного смазочного масла следует учитывать специфику условий его работы, преобладающего влияния температуры, величины градиента скорости сдвига или других факторов на работоспособность данного масла.

Отдельные вязкостные присадки могут одновременно выполнять также функции *депрессора* (т. е. понижать температуру застывания масла) и *дисперсанта* (т. е. обеспечивать сохранение взвешенных в масле загрязнений в мелкодисперсном состоянии).

Одними из наиболее распространённых отечественных вязкостных присадок являются присадки ПМА «В-1» и ПМА «В-2».

Они представляют собой масляные растворы полимеров эфиров метакриловой кислоты и смеси синтетических первичных жирных спиртов фракции C₇-C₁₂ (ПМА «В-1») или спиртов фракции C₈-C₁₀ (ПМА «В-2»).

Присадка ПМА «В-1» (ТУ 6-01-979-84) – 58-65%-ный раствор полиметакрилатов в масле МС-8. Применяют в моторных, трансмиссионных, гидравлических маслах в концентрациях до 18%. Обладает высокой стабильностью к механической деструкции и умеренной загущающей способностью в связи со сравнительно небольшой условной молекулярной массой.

Присадка ПМА «В-2» (ТУ 6-01-692-77), высшей категории качества – 30-35%-ный раствор полиметакрилатов в масле И-20А. Применяют в моторных маслах и рабочих жидкостях для гидравлических систем в концентрации до 6%.

Обладает лучшей, по сравнению с присадкой ПМА «В-1», загущающей способностью, но уступает ей по стабильности к механической деструкции.

Антипенные присадки

Смазочные масла склонны к образованию стабильной пены в процессе работы двигателей, узлов и механизмов. Тенденция к образованию пены, усиливающаяся за счёт присутствия в масле моюще-диспергирующих и других присадок, приводит к нежелательному выбросу и потере масла, а также к снижению эффективности его использования. Чтобы предотвратить образование пены или ускорить её разрушение в масло вводят в небольших количествах *антипенные присадки*. В качестве таких присадок используют многие соединения различной структуры, среди которых широко применяемыми являются *силоксановые полимеры* [2]. Используют также соединения, включающие эфиры и соли жирных кислот, фосфорсодержащие соединения, фторированные углеводороды, производные полиспиртов и т. д.

Силоксановые полимеры, обладая высокой эффективностью при малых концентрациях, в то же время имеют ограниченную растворимость в масле и нестабильны в кислой среде.

Механизм действия антипенных присадок основан на повышении поверхностного натяжения на границе раздела жидкости и воздуха, что приводит к разрушению пузырьков пены [2].

Наиболее распространённой антипенной присадкой является *ПМС-200А* (ОСТ 6-02-20-79), представляющая собой полиметилсилоксан. Эту присадку применяют в маслах различного назначения в концентрации 0,001-0,005%.

Многофункциональные присадки

Как указывалось ранее, присадки, являющиеся носителями одновременно нескольких важнейших свойств (моющих, антиокислительных, антикоррозионных, противоизносных, нейтрализующих и др.), относятся к *многофункциональным*.

К таким присадкам относятся: *сульфонаты* (моющие, диспергирующие, нейтрализующие (высокощелочные сульфонаты)), *алкилсилицилаты* (моющие, антиокислительные, нейтрализующие), *алкилфенольные присадки* (моюще-диспергирующие, антиокислительные, противоизносные (фенаты за счёт серы), нейтрализующие), *дитиофосфаты* (антикоррозионные, антиокислительные, противоизносные).

Комплексные присадки

Добиться того, чтобы одно соединение, представляющее собой сложную молекулярную структуру с набором различных функциональных групп, в достаточной степени улучшало все свойства масел, сложно и практически неосуществимо; поэтому чаще всего прибегают к сочетанию ряда соединений различных типов и назначений. Такие присадки называют *комплексными (многокомпонентными)* (они содержат два, три и более компонентов), обеспечивающих те или иные функциональные свойства масел.

Многокомпонентные присадки (их также называют *пакетами присадок*) создаются с учётом описанных выше синергетических эффектов. Обращает внимание то, что практически во всех многокомпонентных присадках к моторным маслам (исключение составляет Амосо 1570) имеется

кальцийсодержащий моющий компонент; в некоторых случаях его сочетают с магнийсодержащим детергентом. Большая часть многокомпонентных присадок содержит также беззольный дисперсант (о чём можно судить по наличию в присадке азота) и дитиофосфат цинка (Zn, P) – основной антиокислительный и антикоррозионный агент [1].

Получают многокомпонентные присадки чаще всего простым смешением нужных компонентов (индивидуальных присадок).

Как уже отмечалось ранее, моторные масла представляют собой сложную смесь базовых масел и химических соединений, которые придают моторным маслам необходимые эксплуатационные свойства, – *присадок*. Эффективность функционального действия присадок в товарных маслах определяется не только их химическим составом и строением, а в значительной степени зависит и от их *коллоидного состояния* в масляном растворе [69]. Установлено, что изменение коллоидного строения моюще-диспергирующих присадок, в том числе и размеров мицелл [70], происходит при *их взаимном сочетании* (например, сульфонатов и фенолятов металлов), а также при смешении с присадками другого функционального назначения [71]. Такие изменения установлены при сочетании сукцинимидов с дитиофосфатами металлов [72]. Наблюдается взаимодействие сукцинимидов с зольными детергентами, причём интенсивность этого взаимодействия увеличивается в ряду *феноляты – сульфонаты – салицилаты* [71]. Выявлены взаимодействия между салицилатами, сульфонатами и дитиофосфатами [73,74].

По этой причине товарные масла получают как смешением базовых масел с отдельными присадками, учитывая изложенное выше, так и смешением базовых масел с заранее приготовленной смесью присадок, так называемым *пакетом присадок*. В этом случае взаимодействие присадок при приготовлении товарных масел исключается, поскольку этот процесс уже имел место при приготовлении пакета.

Можно было ожидать, что приготовление товарных масел с использованием пакетов присадок позволит уменьшить расход самих присадок (из-за усиления описанных выше синергетических эффектов).

Целью данной работы было экспериментально установить возможность уменьшения расхода присадок при приготовлении товарных масел с использованием пакетов присадок, а также предложить возможный механизм получения пакетов присадок методом карбонатации.

В качестве объектов исследования были выбраны масла М-10 Г₂ К по ГОСТ 8581-78 и М-14 В₂ по ГОСТ 12337-84.

3. Экспериментальная часть

Приготовление масла М-10 Г₂ К на основе композиции индивидуальных присадок

Опыт 1

Для приготовления масла М-10 Г₂ К по ГОСТ 8581-78 было взято базовое масло SAE-30 и следующие товарные индивидуальные присадки: *диалкилдитиофосфат цинка Lz-1395* (95 %-ный раствор) фирмы Lubrizol, США; *среднещелочной сульфонат кальция C-150* (ТУ 38 101685-84) (28 %-ный раствор) производства ПО «Нафтан», Белоруссия, *среднещелочной сульфидалкилфенолят (фенат) кальция Lz-6589G* (60 %-ный раствор) фирмы Lubrizol, США; *алкенилсукцинимид C-5A* (ТУ 38 101146-77) (40 %-ный раствор) производства ПО «Нафтан», Белоруссия. Характеристики этих присадок и базового масла SAE-30 приведены в таблицах 4–8.

Таблица 4

Характеристика диалкилдитиофосфатной присадки Lz-1395

№ п/п	Показатель	Значение
1	Кинематическая вязкость при 100 °С, сСт	16
2	Содержание фосфора, % масс.	9,5
3	Содержание цинка, % масс.	10
4	Щелочное число, мг КОН/г	7,9
5	Показатель кажущегося рН	6,2
6	Содержание воды	Следы

Таблица 5

Характеристика сульфонатной присадки C-150 (ТУ38.101685-84)

№ п/п	Показатель	Значения		
		Норма		Фактические
		Высший сорт	Первый сорт	
1	Вязкость кинематическая при 100 °С, сСт, не более	60	80	20,6
2	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже	180	180	182
3	Щелочное число, мг КОН на 1 г масла, в пределах	120-150	120-150	168
4	Содержание сульфоната кальция, % масс., не ниже	28	28	28
5	Содержание кальция, % масс., не ниже	6,3	6,3	6,3
6	Зольность сульфатная, % масс., в пределах	17-24	17-24	21,4
7	Содержание воды, % масс., не более	0,12	0,15	0,1
8	Содержание механических примесей, % масс., не более	0,08	0,1	0,07

Таблица 6

Характеристика сукцинимидной присадки C-5A (ТУ38.101146-77)

№ п/п	Показатель	Значения				
		Норма				Фак- ти- ческие
		Марка А	Марка Б	Марка В	Марка Г	
1	Вязкость кинематическая при 100 °С, сСт, не более	420	300	300	300	270
2	Щелочное число, мг КОН на 1 г присадки, не менее	30	27	20	20	30,6
3	Кислотное число, мг КОН на 1 г присадки, не более	4,0	4,0	4,0	4,0	2,7
4	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже	180	180	160	160	180
5	Массовая доля азота в присадке, %, не менее	1,7	1,5	1,4	1,1	1,9
6	Массовая доля воды, %, не более	0,1	0,1	0,1	0,1	Сле- ды
7	Массовая доля механических примесей, %, не более	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05
8	Массовая доля активного вещества, %, не менее	50	42	40	40	40
9	Массовая доля свободных полиаминов, %, не более	0,6	0,6	0,8	0,2	0,3

Из таблицы 6 видно, что использованная нами сукцинимидная присадка С-5А имеет марку В.

Таблица 7

Характеристика фенатной присадки Lz-6589 G

№ п/п	Показатель	Значение
1	Кинематическая вязкость при 100 °С, сСт	13,25
2	Температура вспышки в открытом тигле, °С	180
3	Щелочное число, мг КОН/г	126
4	Зола сульфатная, % масс.	15,4
5	Содержание кальция, % масс.	4,53

Таблица 8

*Характеристика базового масла SAE-30
ТУ 38. 1011270-89 с изменением №1*

№ п/п	Показатель	Норма	Метод испытания
1	Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с, в пределах	11±0,5	По ГОСТ 33-82
2	Индекс вязкости, не менее	90	По ГОСТ 25371-82
3	Коксуемость, %, не более	0,25	По ГОСТ 19932-74
4	Кислотное число, мг КОН на 1 г масла, не более	0,02	По ГОСТ 5985-79
5	Зольность, %, не более	0,005	По ГОСТ 1461-75
6	Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутст вие	По ГОСТ 6307-75
7	Массовая доля механических примесей	Отсутст вие	По ГОСТ 6370-83
8	Массовая доля воды, %, не более	Следы	По ГОСТ 2477-65
9	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже	230	По ГОСТ 4333-87
10	Температура застывания, °С, не выше	Минус 15	По ГОСТ 20287-74 Метод А
11	Цвет на колориметре ЦНТ, единицы ЦНТ, не более	3,5	По ГОСТ 20284-74
12	Содержание серы, %, не более	1,1	По ГОСТ 1437-75
13	Содержание селективных растворителей	Отсутст вие	По ГОСТ 1057-88 или ГОСТ 1520-84
14	Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	900	По ГОСТ 3900-85

Перед приготовлением масла был проведен расчёт количеств товарных присадок, которые необходимо ввести в базовое масло, чтобы обеспечить требования ГОСТа 8581-78 на масло М-10 Г₂ К (таблица 9).

Таблица 9

Характеристика моторного масла М-10 Г₂ К по ГОСТ 8581-78

№ п/п	Наименование показателя	Значения		Метод испытания
		Норма		
		Высший сорт	Первый сорт	
1	Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	11,0±0,5	11,0±0,5	По ГОСТ 33-82
2	Индекс вязкости, не менее	95	85	По ГОСТ 25371-82
3	Массовая доля механических примесей, %, не более	0,015	0,015	По ГОСТ 6370-83 с дополнением по п. 4.2 настоящего стандарта
4	Массовая доля воды, %, не более	Следы		По ГОСТ 2477-65
5	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже	220	205	По ГОСТ 4333-87
6	Температура застывания, °С,	-18	-15	По ГОСТ 20287-74

	не выше			
7	Щелочное число, мг КОН на 1 г масла, не менее	6,0	6,0	По ГОСТ 11362-76
8	Зольность сульфатная, %, не более	1,15	1,15	По ГОСТ 12417-73
9	Плотность при 20 °С, г/см ³ , не более	0,900	0,900	По ГОСТ 3900-47
10	Массовая доля активных элементов, %, не менее: кальция ($\pm 0,002\%$) бария цинка фосфора	0,19 - 0,05 0,05	0,19 - 0,05 0,05	По ГОСТ 9436-63 или ГОСТ 13538-68 То же То же По ГОСТ 9827-75, с дополнением по п. 4.4 настоящего стандарта

Данный расчёт проводился по показателям *щелочное число* и *содержание цинка* и исходил из двух эмпирических правил, приведённых ниже.

1. Товарные сульфонатную (в данном случае С-150) и фенатную (в данном случае Lz-6589 G) присадки необходимо вводить в базовое масло в массовом отношении 1:1.
2. Товарную сукцинимидную присадку (в данном случае С-5А) целесообразно вводить в базовое масло в концентрации 1,5 %.

Данные правила были установлены в ходе многочисленных исследований в области моторных масел и присадок к ним.

Расчёт процентного состава композиции индивидуальных присадок, используемых для получения моторного масла М-10 Г₂ К.

Как указано выше, сульфонатную (в данном случае С-150) и фенатную (в данном случае Lz-6589G) присадки необходимо взять в массовом соотношении 1:1. Щёлочность в масло вносят главным образом именно эти присадки. Присадка С-150 имеет щёлочность 168 мг КОН/г (см. таблицу 5), а присадка Lz-6589G – 126 мг КОН/г (см. таблицу 7). Значит смесь, состоящая из 50% С-150 и 50% Lz-6589G, будет иметь общую щёлочность, равную $(168 \text{ мг КОН/г} + 126 \text{ мг КОН/г})/2 = 147 \text{ мг КОН/г}$.

Согласно таблице 9, получаемое масло М-10 Г₂ К должно иметь щёлочность не менее 6,0 мг КОН/г. Найдем, в каких концентрациях следует ввести в базовое масло присадки С-150 и Lz-6589G для обеспечения этого требования. Для этого составляем такую пропорцию:

$$\begin{aligned} 147 \text{ мг КОН/г} &- 100\%, \\ 6,0 \text{ мг КОН/г} &- x\%. \end{aligned}$$

Отсюда $x = (6,0 \text{ мг КОН/г} \cdot 100\%) / 147 \text{ мг КОН/г} = 4,08 \%$.

Значит, присадку С-150 следует взять в концентрации $(4,08\%)/2 = 2,04\%$, и присадку Lz-6589G – в такой же концентрации $(4,08\%)/2 = 2,04\%$. Полученные значения следует округлить в большую сторону (до 2,1%).

Итак, присадки C-150 и Lz-6589G следует ввести в базовое масло в концентрации 2,1% масс. каждая.

Теперь необходимо рассчитать необходимое содержание в получаемом масле товарного дитиофосфата Lz-1395. Как следует из таблицы 4, данная присадка – единственная из используемых присадок, которая содержит цинк. Значит, в получаемое моторное масло цинк вносится только дитиофосфатом Lz-1395.

Поэтому рассчитать необходимое содержание данной товарной присадки в получаемом масле можно по содержанию цинка в товарном Lz-1395 и требуемому содержанию цинка в масле М-10 Г₂ К.

Как следует из таблицы 4, содержание цинка в товарном дитиофосфате Lz-1395 равно 10 % масс. Из таблицы 9 следует, что содержание цинка в получаемом масле М-10 Г₂ К должно составлять не менее 0,05 % масс. Значит, содержание товарного Lz-1395 в масле М-10 Г₂ К должно составлять (0,05 % масс. / 10 % масс.)*100 % масс. = 0,5 % масс.

Однако при приготовлении данного моторного масла дитиофосфат цинка следует брать в 10-20%-ном избытке, то есть в количестве от 0,5 % масс.*1,1 = 0,55 % масс. до 0,5 % масс.*1,2 = 0,6 % масс.

Итак, присадку Lz-1395 следует ввести в базовое масло в концентрации от 0,55% масс. до 0,6% масс.

Как уже указывалось выше, сукцинимидную присадку C-5A следует ввести в базовое масло в концентрации 1,5% масс.

Таким образом, в результате проведённого расчёта было установлено, что присадки необходимо брать в следующих количествах:

- Lz-1395 – 0,56% масс.,
- C-150 – 2,1% масс.,
- Lz-6589G – 2,1% масс.,
- C-5A – 1,5% масс.

Кроме того, к товарному маслу прибавляют 0,003-0,005 % масс. антипенной присадки ПМС-200А, необходимой для предотвращения пенообразования в картере при работе двигателя.

Для приготовления 500 г товарного масла М-10 Г₂ К в соответствии с расчётом все компоненты были взяты в следующих количествах:

- Lz-1395 – 2,8 г,
- C-150 – 10,5 г,
- Lz-6589G – 10,5 г,
- C-5A – 7,5 г,
- ПМС-200А – 0,025 г,
- базовое масло SAE-30 – 468,675 г. (см. таблицу 10).

Таблица 10
Состав масла М-10 Г₂ К (опытный образец № 1)

Компонент масла М-10 Г ₂ К		Содержание в масле		
		% масс.		г
		Расчётное	Фактическое	Фактическое
Присадки	Lz-1395	0,55-0,6	0,56	2,8

	C-150	2,1	2,1	10,5
	Lz-6589G	2,1	2,1	10,5
	C-5A	1,5	1,5	7,5
	ПМС-200А	0,003-0,005	0,005	0,025
<i>Всего присадок</i>		<i>6,253 - 6,305</i>	<i>6,265</i>	<i>31,325</i>
Базовое масло SAE-30		До 100	93,735	468,675
Σ		100	100	500

Приготовление опытного образца №1 моторного масла М-10 Г₂ К осуществлялось путём перемешивания в трехгорлом реакторе смеси указанных компонентов при температуре 80 °С в течение 30 мин. Компоненты загружались в количествах, приведённых в таблице 10.

Характеристика данного опытного образца приведена в таблице 11.

Таблица 11

Характеристика опытного образца №1 масла М-10 Г₂ К

№ п/п	Показатель	Значения	Метод испытания
1	Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	11,7	По ГОСТ 33-82
2	Индекс вязкости, не менее	91	По ГОСТ 25371-82
3	Массовая доля механических примесей, %, не более	0,009	По ГОСТ 6370-83 с дополнением по п. 4.2 настоящего стандарта
4	Массовая доля воды, %, не более	Следы	Следы
5	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже	250	По ГОСТ 4333-87
6	Температура застывания, °С, не выше	-15	По ГОСТ 20287-74
7	Щелочное число, мг КОН на 1 г масла, не менее	6,6	По ГОСТ 11362-76
8	Зольность сульфатная, %, не более	0,872	По ГОСТ 12417-73
9	Плотность при 20 °С, г/см ³ , не более	0,893	По ГОСТ 3900-47
10	Массовая доля активных элементов, %, не менее: кальция (±0,002%) цинка фосфора	0,23 0,06 0,054	По ГОСТ 9436-63 или ГОСТ 13538-68 То же По ГОСТ 9827-75, с дополнением по п. 4.4 настоящего стандарта

Как видно из таблицы 11, полученный образец № 1 масла М-10 Г₂ К полностью соответствует требованиям ГОСТа 8581-78 для первого сорта.

Приготовление масла М-10 Г₂ К на основе комплексных присадок (пакетов присадок)

Исходя из рецептуры масла М-10 Г₂ К, приготовленного на основе индивидуальных присадок, для получения пакета присадок необходимо взять эти присадки в следующих количествах (*весовые части*):

$$\frac{Lz-1395}{6,26} - (0,56 \% / (0,56 \% + 2,1 \% + 2,1 \% + 1,5 \%)) * 100 \% = (0,56 \% / 6,26 \%)*100 \% = 8,94 \%;$$

$$\frac{C-150}{6,26} - (2,1 \% / 6,26 \%)*100 \% = 33,55 \%;$$

$$\frac{Lz-6589 G}{6,26} - (2,1 \% / 6,26 \%)*100 \% = 33,55 \%;$$

$$\frac{C-5A}{6,26} - (1,5 \% / 6,26 \%)*100 \% = 23,96 \%.$$

Смешав предварительно присадки в рассчитанных весовых количествах, мы получили бы пакет присадок, который будучи введён в базовое масло в количестве 6,26 % масс., обеспечил бы маслу М-10 Г₂ К физико-химические свойства, отвечающие требованиям ГОСТа 8581-78.

Однако такой подход только переносит взаимодействие и взаимное влияние коллоидных систем отдельных присадок со стадии приготовления товарного масла на этап приготовления смеси присадок (пакета присадок), не исключая его.

Принимая во внимание то, что коллоидная стабильность растворов присадок является важной практической характеристикой, определяющей уровень эксплуатационных свойств масел [69], было целесообразно рассмотреть вариант получения пакета присадок не смешением отдельных присадок, то есть различных коллоидных систем, а путём создания *единой коллоидной системы* (комплексной многофункциональной присадки).

Одним из путей получения такой многофункциональной комплексной присадки с вовлечением в неё активных фрагментов отдельных присадок или самих присадок является процесс *карбонатации*, используемый при получении средне- и высокощелочных зольных детергентов сульфонатного, алкилсалицилатного или алкилфенольного типа.

Опыт 2

Получение комплексной присадки КП-1

Для получения комплексных присадок (пакетов) были взяты следующие компоненты:

1. *диалкилдитиофосфат цинка Lz-1395* (95%-ной концентрации);
2. *нейтральный сульфонат кальция НСК* (ТУ 38. 401539-86) (40%-ной концентрации) производства ПО «Нафтан» г. Новополоцк, Белоруссия;
3. *среднещелочной фенат кальция Lz-6589G* (60%-ной концентрации);
4. *сукцинимид С-5А* (ТУ 38 101146-77) (40%-ной концентрации).

Характеристики присадок Lz-1395, С-5А и Lz-6589G приведены в таблицах 4, 6 и 7 соответственно. Характеристика нейтрального сульфоната НСК приведена в таблице 12.

Таблица 12

Характеристика сульфонатной присадки НСК

№ п/п	Показатель	Значения	
		Норма	Фактические
1	Кинематическая вязкость при 100 °С, сСт, не более	100	95
2	Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	180	180
3	Щелочное число, мг КОН/г, не более	30	24,5
4	Содержание сульфоната кальция, % масс., в	38-45	40

	пределах		
5	Содержание кальция, % масс.	–	2,57
6	Зольность сульфатная, % масс., не менее	4,5	8,74
7	Содержание воды, % масс., не более	0,1	0,08
8	Содержание механических примесей, % масс., не более	0,1	0,09

Кроме того, для получения комплексных присадок методом карбонатации были использованы:

- гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ТУ 6-18-75-75),
- углекислый газ CO_2 (ГОСТ 8050-76),
- метанол CH_3OH (ГОСТ 2222-70),
- бензин-растворитель для резиновой промышленности БР-1 «Галоша» (фракция 80-120 °С) (ГОСТ 443-56),
- вода дистиллированная.

Характеристика товарного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приведена в таблице 13.

Таблица 13

Характеристика товарного гидроксида кальция (ТУ 6-18-75-75)

Показатель	Норма	Установлено анализом
<i>1. Содержание:</i>		
а) СаО свободн. в пересчёте на $\text{Ca}(\text{OH})_2$, %, не менее	96,0	97,8
б) Вещества, не растворимые в соляной кислоте, %, не более	0,35	0,150
в) Полуторных окислов железа и алюминия, %, не более	0,30	0,16
г) CaCO_3 , %, не более	2,0	1,46
д) Солей магния в пересчёте на MgO , %, не более	1,0	0,50
е) Влаг, %, не более	0,4	0,23
2. Прохождение через сито с сеткой № 0315 К (445 отв./см ²) по ГОСТу 6613-86, %, не менее	99,3	100
3. Прохождение через сито с сеткой № 008 К (5491 отв./см ²) по ГОСТу 6613-86, %, не менее	94,0	99,26

Расчёт рецептур комплексных присадок

Как уже известно из предыдущего раздела, масло М-10 Г₂ К, полученное на основе композиции индивидуальных присадок, содержало эти присадки в следующих количествах:

- дитиофосфат Lz-1395 (95 %-ный) – 0,56 % масс.,
- среднещелочной сульфонат С-150 (29 %-ный) – 2,1 % масс.,
- среднещелочной фенат Lz-6589G (60 %-ный) – 2,1 % масс.,
- сукцинимид С-5А (40 %-ный) – 1,5 % масс.

При расчёте рецептуры комплексных присадок необходимо было сохранить, по крайней мере, те *эмпирические принципы*, которые легли в основу составления рецептуры масла на основе композиции индивидуальных присадок:

1. Сульфонатную и фенатную присадки необходимо вводить в базовое масло в массовом отношении 1:1;
2. Сукцинимидную присадку целесообразно вводить в базовое масло в концентрации 1,5 %.

Для этой цели был проведен расчёт содержания товарных присадок в композиции присадок, содержания активных составляющих присадок в масле и содержания активных составляющих присадок в композиции присадок масла М-10 Г₂ К, полученного на основе индивидуальных присадок. Данные этого расчёта, приведенные в таблице 14, легли в основу дальнейших расчётов рецептур комплексных присадок.

Таблица 14

Содержание и соотношение товарных присадок и их активных составляющих в масле М-10 Г₂ К, полученном на основе индивидуальных присадок

№ п/п	Присадка	K_1 , % масс.	K_2 , % масс.	K_3 , % отн.	K_4 , % масс.	K_5 , % отн.
1	Lz-1395	95	0,56	8,94	0,53	17,79
2	C-150	28	2,1	33,55	0,59	19,8
3	Lz-6589G	60	2,1	33,55	1,26	42,28
4	C-5A	40	1,5	23,96	0,6	20,13
5	Σ		6,26	100	2,98	100

Здесь K_1 – содержание активной составляющей присадки в товарной присадке,

K_2 – содержание товарной присадки в масле М-10 Г₂ К,

K_3 – содержание товарной присадки в композиции присадок,

K_4 – содержание активных составляющих присадок в масле М-10 Г₂ К,

K_5 – содержание активных составляющих присадок в композиции присадок.

Показатель K_1 был определён для каждой товарной присадки путём анализа и известен заранее, K_2 был рассчитан в предыдущем разделе (см. выше), а остальные показатели рассчитываются по следующим формулам:

$$K_3 = (K_2 / \Sigma K_2) * 100\%;$$

$$K_4 = (K_2 * K_1) / 100\%;$$

$$K_5 = (K_4 / \Sigma K_4) * 100\%.$$

Пример расчёта показателей K_3 , K_4 , K_5 для присадки Lz-6589G:

$$K_3 = (2,1 / 6,26) * 100\% = 33,55 \% \text{ отн.};$$

$$K_4 = (2,1 * 60) / 100\% = 1,26 \% \text{ масс.};$$

$$K_5 = (1,26 / 2,98) * 100\% = 42,28 \% \text{ отн.}$$

Поскольку в исходную смесь компонентов для получения комплексных присадок вместо среднещелочной сульфонатной присадки С-150 28 %-ной концентрации взят нейтральный сульфонат НСК 40 %-ной концентрации, то для сохранения соотношения активных составляющих (коэффициент K_5) необходимо взять товарные присадки в соотношении (коэффициент K_7), приведенном в таблице 15.

Таблица 15

№ п/п	Присадка	K_1 , % масс.	K_5 , % отн.	K_6 , вес. части	K_7 , % отн.
1	Lz-1395	95	17,79	18,73	9,91

2	НСК	40	19,8	49,5	26,20
3	Lz-6589G	60	42,28	70,47	37,28
4	C-5A	40	20,13	50,30	26,61
5	Σ		100	189	100

Здесь K_6 – содержание товарных присадок в смеси в весовых частях,

K_7 – содержание товарных присадок в смеси в % отн.

Показатели K_6 и K_7 рассчитываются по следующим формулам:

$$K_6 = (K_5/K_1)/100\%;$$

$$K_7 = (K_6/\Sigma K_6)*100\%.$$

Пример расчёта этих показателей для присадки Lz-6589G:

$$K_6 = (42,28/60)*100\% = 70,47 \text{ в. ч.};$$

$$K_7 = (70,47/189)*100\% = 37,28 \text{ \% отн.}$$

Итак, данный расчёт показал, что в смеси для получения комплексных присадок, на основе которых потом будет приготавливаться масло М-10 Г₂ К, необходимо, чтобы исходные присадки содержались в таких количествах:

95 %-ный Lz-1395 – 9,91 % масс.,

40 %-ный НСК – 26,20 % масс.,

60 %-ный Lz-6589G – 37,28 % масс.,

40 %-ный C-5A – 26,61 % масс.

Эти количества гарантировали сохранение тех соотношений активных составляющих, которые были при приготовлении масла М-10 Г₂ К на основе индивидуальных присадок.

Для приготовления 100 г комплексной присадки КП-1 в соответствии с этим расчётом исходные компоненты были взяты в следующих количествах:

95 %-ный Lz-1395 – 9,91 г,

40 %-ный НСК – 26,20 г,

60 %-ный Lz-6589G – 37,28 г,

40 %-ный C-5A – 26,61 г.

Для расчёта необходимых количеств гидроокиси кальция и углекислого газа, необходимых для проведения карбонатации, определим общую щёлочность исходной смеси присадок. В таблице 16 приведены результаты этого расчёта.

Таблица 16

Результаты расчёта щёлочности исходной смеси присадок

№ n/n	Компонент	Общая щёлочность компонента, мг КОН/г	Содержание компонента в смеси, % масс.	Щёлочность от компонента, мг КОН/г	Общая щёлочность смеси, мг КОН/г
1	Lz-1395	94,13	9,91	9,33	73,2
2	НСК	24,5	26,2	6,42	
3	Lz-6589G	127,7	37,28	47,61	
4	C-5A	37,0	26,61	9,84	
5	Σ		100	73,2	

Щёлочность от компонента (то есть та щёлочность, которую этот компонент вносит в смесь) рассчитывается умножением общей щёлочности этого компонента на его содержание в смеси.

Пример расчёта для присадки Lz-6589G:

$127,7 \text{ мг КОН/г} \cdot 37,28 \% \text{ масс.} = 127,7 \text{ мг КОН/г} \cdot 0,3728 = 47,61 \text{ мг КОН/г.}$

Общая щёлочность смеси компонентов равна сумме щёлочностей от каждого компонента.

А также определимся с уровнем общей щёлочности комплексных присадок. Основным критерием для этого примем уровень общей щёлочности среднещелочных зольных детергентов типа сульфоната кальция С-150 (135-160 мг КОН/г), салицилата кальция Детерсол-140 (130-170 мг КОН/г) и осернённого алкилфенолята кальция ВНИИНП-714 (140-170 мг КОН/г). Исходя из приведённого выше, задаёмся общей щёлочностью комплексных присадок на уровне 155 мг КОН/г.

Поскольку исходные составляющие пакета (см. таблицу 16) уже вносят 73,2 мг КОН/г щёлочности, то при карбонатации необходимо получить дополнительную щёлочность, равную:

$$155 \text{ мг КОН/г} - 73,2 \text{ мг КОН/г} = 81,8 \text{ мг КОН/г.}$$

Расчёт количеств реагентов, необходимых для проведения карбонатации при получении комплексной присадки заданной щёлочности.

1.) Расчёт количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Итак, для получения комплексной присадки со щёлочностью 155 мг КОН/г необходимо за счёт карбонатации набрать дополнительно щёлочность в 91 мг КОН/г.

В соответствии с ГОСТ 11362-76 общую щёлочность выражают в мг КОН на 1 г продукта. Поскольку в нашем случае щёлочность обеспечивают атомы кальция, необходимо произвести перерасчёт мг КОН в мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Молярная масса $\text{Ca}(\text{OH})_2$ равна 74 г/моль, молярная масса КОН – 56 г/моль. Значит:

1 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 2 моля КОН;

$$74 \text{ г } \text{Ca}(\text{OH})_2 - 2 \cdot 56 \text{ г КОН} = 112 \text{ г КОН} = 112000 \text{ мг КОН.}$$

Итак, 74 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$ имеют такую же щёлочность, как и 112000 мг КОН.

Составляем пропорцию:

$$74 \text{ г } \text{Ca}(\text{OH})_2 - 112000 \text{ мг КОН;}$$

$$1 \text{ г } \text{Ca}(\text{OH})_2 - x \text{ мг КОН.}$$

$$\text{Отсюда } x = (1 \text{ г } \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 112000 \text{ мг КОН}) / 74 \text{ г } \text{Ca}(\text{OH})_2 = 1513 \text{ мг КОН.}$$

То есть 1 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$ имеет такую же щёлочность, как и 1513 мг КОН.

Соответственно 1 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по щёлочности эквивалентен 1,513 мг КОН.

Другими словами, 1 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$ обеспечивает щёлочность, равную 1,513 мг КОН/г.

Получаемый образец комплексной присадки будет иметь массу 100 г и дополнительную щёлочность, равную 81,8 мг КОН/г. Значит, этот образец может нейтрализовать массу гидроксида калия, равную $100 \text{ г} \cdot 81,8 \text{ мг КОН/г} = 8180 \text{ мг КОН}$. Другими словами, получаемый образец будет иметь дополнительную щёлочность, равную щёлочности 8180 миллиграммов гидроксида калия. Поэтому для достижения требуемой щёлочности комплексной присадки мы должны взять массу $\text{Ca}(\text{OH})_2$, имеющую такую же щёлочность, как и 8180 мг КОН. Найдём эту массу.

Составляем пропорцию:

1 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 1,513 мг КОН;

y мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 8180 мг КОН.

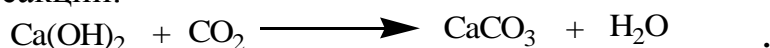
Отсюда $y = (1 \text{ мг } \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 8180 \text{ мг КОН}) / 1,513 \text{ мг КОН} = 5406 \text{ мг } \text{Ca}(\text{OH})_2$.

Итак, для достижения требуемой щёлочности комплексной присадки нам необходимо взять 5406 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Именно эта масса $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вступит в реакцию с CO_2 . Однако для проведения карбонатации необходимо брать $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в двукратном избытке. Поэтому в реактор следует загрузить $5406 \text{ мг} \cdot 2 = 10812 \text{ мг } \text{Ca}(\text{OH})_2 \approx 11000 \text{ мг } \text{Ca}(\text{OH})_2 = 11 \text{ г } \text{Ca}(\text{OH})_2$.

Итак, для проведения карбонатации нам необходимо взять 11 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$, из которых в реакцию с CO_2 должно вступить 5,406 г.

2.) Расчёт количества CO_2 .

Массу CO_2 , необходимую для проведения карбонатации, рассчитываем по уравнению реакции:



Из данного уравнения следует, что 1 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$ реагирует с 1 молем CO_2 . Молярная масса CO_2 равна 44 г/моль, молярная масса $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 74 г/моль. Значит, 74 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$ реагирует с 44 г CO_2 . В нашем случае в реакцию с CO_2 вступает 5406 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (см. выше). Поэтому составляем такую пропорцию:

74 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 44 г CO_2 ;

5406 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – z г CO_2 .

Отсюда $z = (5406 \text{ мг } \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 44 \text{ г } \text{CO}_2) / 74 \text{ г } \text{Ca}(\text{OH})_2 = 3214 \text{ мг } \text{CO}_2 = 3,214 \text{ г } \text{CO}_2$.

Для проведения карбонатации с учётом потерь необходимо брать CO_2 с избытком в 5%. Поэтому в реактор следует подать $3214 \text{ мг} \cdot 1,05 = 3375 \text{ мг } \text{CO}_2 \approx 3,38 \text{ г } \text{CO}_2$.

Итак, для проведения карбонатации нам необходимо подать в реактор 3,38 г CO_2 .

Методика проведения процесса карбонатации.

В четырёхгорлый реактор с механической мешалкой, термометром и обратным холодильником (см. рис. 1) загружаем присадки Lz-6589G, НСК, С-5А, Lz-1395, а затем известь-пушонку. После этого приливаем в реактор метанол (протор реакции), воду и бензин (растворитель).

Включаем перемешивание и нагрев, доводим температуру реакционной смеси до 40 °С. Открываем вентиль В-1 подачи CO_2 , не подсоединяя барботёр Б-2 к реактору, и таким образом продуваем реакционную систему в течение нескольких минут. Это необходимо для того, чтобы перед началом процесса CO_2 полностью вытеснил весь воздух из реактора. Установлено, что неполное вытеснение воздуха впоследствии приводит к значительному уменьшению скорости поглощения CO_2 , а значит и скорости карбонатации.

Затем подсоединяем барботёр Б-2 к реактору, начиная тем самым наш процесс.

Баллон с CO_2 подсоединён к реактору через барботёр Б-1. Реактор соединён с атмосферой через барботёр Б-2. Пробулькивание пузырьков в барботёре Б-1 свидетельствует о поступлении CO_2 в реакционную систему, а отсутствие пробулькивания в барботёре Б-2 - о том, что весь CO_2 ,

поступающий в реактор, поглощается реакционной массой и не уходит в атмосферу. То есть пробулькивание в барботёре Б-1 и отсутствие пузырьков в барботёре Б-2 свидетельствует о нормальном протекании процесса карбонатации.

Процесс карбонатации проводится до тех пор, пока реакционной системой не поглотится нужное количество углекислого газа. Контроль расхода CO_2 производится по манометру с использованием тарировочного графика. При этом следим за тем, чтобы процесс протекал нормально. По мере поглощения CO_2 реакционная смесь темнеет, что свидетельствует о протекании карбонатации.

После поглощения системой нужного количества углекислого газа (обычно на это уходит от 15 до 30 минут) вентиль В-1 подачи CO_2 закрываем, останавливая тем самым карбонатацию.

После этого отгоняем от реакционной смеси метанол, воду и частично бензин. Делаем это либо на роторном испарителе, либо на приборе с одnogорлым реактором и прямым холодильником. Полученный отгон состоит из двух слоёв: верхний – бензин, нижний – раствор воды в метаноле. Отгонку продолжаем до тех пор, пока нижний слой не перестанет увеличиваться при добавлении в систему небольшого количества чистого бензина и последующем отгоне этого количества. То есть отгоняем до тех пор, пока не отгоним всю воду.

После завершения отгонки реакционную смесь центрифугируем, чтобы очистить её от непрореагировавшей пушонки.

После этого отгоняем из смеси бензин, получая готовую присадку КП-1 в виде тёмно-коричневой вязкой жидкости.

Примечания

1. Для удобства загружать присадки в реактор следует в порядке уменьшения их вязкости (сначала С-5А, затем Lz-1395, затем Lz-6589G, затем НСК).

2. В данной методике в качестве растворителя вместо бензина может использоваться гептан. Применять в качестве растворителя ксилол, как рекомендовалось ранее [62], нецелесообразно, потому что он образует трудноразделяемую смесь ксилол-метанол-вода.

Таблица 17

Хронология процесса карбонатации при получении присадки КП-1

<i>Масса CO_2 в баллоне, г</i>	<i>Масса поглощённого CO_2, г</i>	<i>Температура реакционной массы, °С</i>	<i>Время</i>
19,64	0	—	—
19,2472	0,3928	40	10^{15}
18,8544	0,3928	43	10^{18}
18,4616	0,3928	45	10^{20}
18,0688	0,3928	47	10^{23}
17,676	0,3928	48	10^{25}

17,2832	0,3928	49	10^{28}
16,8904	0,3928	49	10^{31}
16,4976	0,3928	50	10^{34}
16,26	0,2376	50	10^{36}
Σ	3,38	—	—

В результате проведения карбонатации был получен образец присадки КП-1, характеристика которого приведена в таблице 18.

Таблица 18

Характеристика комплексной присадки КП-1

№ п/п	Показатель	Значение
1	Кинематическая вязкость при 100 °С, сСт	62
2	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С	181
3	Массовая доля кальция, %	6,04
4	Массовая доля фосфора, %	0,87
5	Массовая доля цинка, %	0,916
6	Общая щелочность, мг КОН на 1 г масла	153,3
7	Зольность сульфатная, %	20,5

Опыт 3

Приготовление масла М-10 Г₂ К на основе комплексной присадки КП-1

Для приготовления масла М-10 Г₂ К по ГОСТ 8581-78 было взято базовое масло SAE-30, комплексная присадка КП-1 и антипенная присадка ПМС-200А. Характеристика базового масла приведена в таблице 8. Характеристика присадки КП-1 приведена в таблице 18.

Перед приготовлением масла был проведен расчёт количеств указанных выше компонентов, которые необходимо смешать, чтобы приготовить 500 г масла М-10 Г₂ К, соответствующего требованиям ГОСТа 8581-78.

Расчёт количеств исходных компонентов для получения масла

М-10 Г₂ К на основе комплексной присадки КП-1

Расчёт количества комплексной присадки КП-1 проводится по содержанию в получаемом масле того активного элемента, которого в этой присадке меньше всего. Согласно таблице 18, из трёх активных элементов, входящих в состав этой присадки, (Са, Р, Zn) меньше всего в ней содержится фосфора (0,87% масс.). Поэтому расчёт количества присадки КП-1 проводим по содержанию в получаемом масле именно этого активного элемента.

Согласно требованиям ГОСТа 8581-78 (см. таблицу 9), в моторном масле М-10 Г₂ К должно содержаться не менее 0,05 % масс. фосфора. Данный активный элемент попадает в масло только из комплексной присадки КП-1. Согласно таблице 18, в этой присадке содержится 0,87 % масс. фосфора. Значит, КП-1 следует добавить в базовое масло в количестве $((0,05 \% / 0,87 \%) * 100 \%) = 5,75 \% \text{ масс.}$

Антипенную присадку ПМС-200А добавляем в базовое масло в количестве 0,003 % масс.

Соответственно базового масла SAE-30 будет $100\% - 5,75 \% \text{ масс.} - 0,003 \% \text{ масс.} = 94,247 \% \text{ масс.}$

Результаты данного расчёта приведены в таблице 19.

Таблица 19*Состав масла М-10 Г₂ К (опытный образец № 2)*

№ п/п	Компонент		Содержание в масле	
			% масс.	г
1	Присадки	КП-1	5,75	28,75
2		ПМС-200А	0,003	0,015
3	Всего присадок		5,753	28,765
4	Базовое масло SAE-30		94,247	471,235
5	Σ		100	500

Приготовление опытного образца № 2 моторного масла М-10 Г₂ К осуществлялось путём перемешивания в реакторе указанных в таблице 19 компонентов при температуре 80 °С в течение 30 мин.

Характеристика данного опытного образца приведена в таблице 20.

Таблица 20*Характеристика опытного образца № 2 масла М-10 Г₂ К*

№ п/п	Показатель	Значения	Метод испытания
1	Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	11,93	По ГОСТ 33-82
2	Индекс вязкости	90	По ГОСТ 25371-82
3	Массовая доля механических примесей, %	0,01	По ГОСТ 6370-83 с дополнением по п. 4.2 настоящего стандарта
4	Массовая доля воды, %	Следы	По ГОСТ 2477-65
5	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С		По ГОСТ 4333-87
6	Температура застывания, °С	-15	По ГОСТ 20287-74
7	Щелочное число, мг КОН на 1 г масла	8,8	По ГОСТ 11362-76
8	Зольность сульфатная, %	1,28	По ГОСТ 12417-73
9	Плотность при 20 °С, г/см ³		По ГОСТ 3900-47
10	Массовая доля активных элементов, %: кальция (±0,002%) цинка фосфора	0,347 0,052 0,05	По ГОСТ 9436-63 или ГОСТ 13538-68 То же По ГОСТ 9827-75, с дополнением по п. 4.4 настоящего стандарта

Опыт 4*Получение комплексной присадки КП-2*

Как видно из таблицы 20, опытный образец № 2 масла М-10 Г₂ К, полученный на основе комплексной присадки КП-1, отвечает требованиям ГОСТ 8581-78 для первого сорта по всем показателям, кроме сульфатной золы, которая превышает предельное значение (не более 1,15 % масс.). При этом показатель щелочное число (мг КОН/г) имеет большой запас (более 45%), что неоправданно с точки зрения экономики.

Поэтому была проведена *коррекция рецептуры* комплексной присадки (пакета), обеспечивающая уменьшение показателей сульфатная зольность и щёлочное число масла М-10 Г₂ К. При этом расчётная *общая щёлочность* пакета оставалась такой же, как и для КП-1 (155 мг КОН/г), *соотношение сульфонатной и фенатной составляющей* оставалось 1:1, *количество сукцинимидной присадки* осталось неизменным (1,5 % масс.). Было уменьшено содержание в исходной смеси нейтрального сульфоната НСК (на 2,55 % масс.) и фената Lz-6589 G (на те же 2,55 % масс.) и соответственно увеличено содержание дитиофосфата Lz-1395 до 15 % масс. При этом изменилась и щёлочность исходной смеси (см. таблицу 21).

Таблица 21

Результаты расчёта щёлочности исходной смеси присадок

№ n/n	Компонент	Общая щёлочность компонента, мг КОН/г	Содержание компонента в смеси, % масс.	Щёлочность от компонента, мг КОН/г	Общая щёлочность смеси, мг КОН/г
1	Lz-1395	94,13	15,0	14,12	74,12
2	НСК	24,5	23,66	5,8	
3	Lz-6589G	127,7	34,73	44,36	
4	C-5A	37,0	26,61	9,84	
5	Σ		100	74,12	

Итак, в соответствии с откорректированной рецептурой, в смеси исходных компонентов для получения комплексной присадки КП-2 исходные присадки должны содержаться в таких количествах:

95 %-ный Lz-1395 – 15,0 % масс.,
40 %-ный НСК – 23,66 % масс.,
60 %-ный Lz-6589G – 34,73 % масс.,
40 %-ный C-5A – 26,61 % масс.

Для приготовления 100 г комплексной присадки КП-2 в соответствии с этим расчётом исходные компоненты были взяты в следующих количествах:

95 %-ный Lz-1395 – 15,0 г,
40 %-ный НСК – 23,66 г,
60 %-ный Lz-6589G – 34,73 г,
40 %-ный C-5A – 26,61 г.

В этом случае для образца комплексной присадки (пакета) КП-2 дополнительная щёлочность, которую необходимо получить в процессе карбонатации, составит:

$$155 \text{ мг КОН/г} - 74,12 \text{ мг КОН/г} = 80,88 \text{ мг КОН/г.}$$

Расчёт количеств Ca(OH)_2 и CO_2 , необходимых для проведения карбонатации, был проведен по аналогии с получением присадки КП-1. Этот расчёт показал, что для получения комплексной присадки КП-2 необходимо взять 10 г Ca(OH)_2 (из которых в реакцию с CO_2 вступит 4,457 г), и подать в реактор 2,65 г CO_2 .

Образец комплексной присадки КП-2 был синтезирован методом карбонатации по описанной выше методике. Исходные компоненты загружались в указанных выше количествах.

22. Характеристика полученного образца присадки КП-2 приведена в таблице

Таблица 22
Характеристика комплексной присадки КП-2

№ п/п	Показатель	Значение
1	Кинематическая вязкость при 100 °С, сСт	51
2	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С	183
3	Массовая доля кальция, %	6,0
4	Массовая доля фосфора, %	1,35
5	Массовая доля цинка, %	1,40
6	Общая щелочность, мг КОН на 1 г масла	156,0
7	Зольность сульфатная, %	22,5

Опыт 5

Приготовление масла М-10 Г₂ К на основе комплексной присадки КП-2

На основе полученной комплексной присадки КП-2 по аналогии с опытом 3 был приготовлен образец масла М-10 Г₂ К в количестве 500 г. Для его приготовления было взято то же базовое масло SAE-30, антипенная присадка ПМС-200А и комплексная присадка КП-2. Расчёт количеств данных компонентов проводился по аналогии с приготовлением масла М-10 Г₂ К на основе присадки КП-1.

Расчёт количества присадки КП-2 проводится по содержанию в получаемом масле фосфора, потому что именно этого активного элемента в данной присадке меньше всего (см. таблицу 22). Согласно требованиям ГОСТа 8581-78 (см. таблицу 9), в моторном масле М-10 Г₂ К должно содержаться не менее 0,05 % масс. фосфора. Данный активный элемент попадает в масло только из комплексной присадки КП-2. Согласно таблице 22, в этой присадке содержится 1,35 % масс. фосфора. Значит, КП-2 следует добавить в базовое масло в количестве $((0,05 \text{ \%}/1,35 \text{ \%}) \cdot 100 \text{ \%}) = 3,7 \text{ \% масс.}$

Для гарантирования постоянства качества масла содержание КП-2 в нём принимаем равным 4 % масс.

Антипенную присадку ПМС-200А добавляем в базовое масло в количестве 0,003 % масс.

Соответственно базового масла SAE-30 будет 100% – 4 % масс. – 0,003 % масс. = 95,997 % масс.

Результаты данного расчёта приведены в таблице 23.

Таблица 23
Состав масла М-10 Г₂ К (опытный образец № 3)

№ п/п	Компонент		Содержание в масле	
			% масс.	г
1				
2	Присадки	КП-2	4	20
3		ПМС-200А	0,003	0,015
4	Всего присадок		4,003	20,015
5	Базовое масло SAE-30		95,997	479,985
6	Σ		100	500

Приготовление опытного образца № 3 моторного масла М-10 Г₂ К осуществлялось путём перемешивания в реакторе указанных в таблице 23 компонентов при температуре 80 °С в течение 30 мин.

Характеристика данного опытного образца приведена в таблице 24.

Таблица 24

Характеристика опытного образца № 3 масла М-10 Г₂ К

№ п/п	Показатель	Значения	Метод испытания
1	Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	11,6	По ГОСТ 33-82
2	Индекс вязкости	90	По ГОСТ 25371-82
3	Массовая доля механических примесей, %	0,01	По ГОСТ 6370-83 с дополнением по п. 4.2 настоящего стандарта
4	Массовая доля воды, %	Следы	По ГОСТ 2477-65
5	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С	207	По ГОСТ 4333-87
6	Температура застывания, °С	-16	По ГОСТ 20287-74
7	Щелочное число, мг КОН на 1 г масла	6,2	По ГОСТ 11362-76
8	Зольность сульфатная, %	0,95	По ГОСТ 12417-73
9	Плотность при 20 °С, г/см ³		По ГОСТ 3900-47
10	Массовая доля активных элементов, %: кальция (±0,002%) цинка фосфора	0,24 0,055 0,052	По ГОСТ 9436-63 или ГОСТ 13538-68 То же По ГОСТ 9827-75, с дополнением по п. 4.4 настоящего стандарта

Как видно из таблицы 24, опытный образец № 3 масла М-10 Г₂ К, полученный на основе комплексной присадки КП-2, полностью отвечает требованиям ГОСТа 8581-78 для первого сорта по всем показателям.

Моторные испытания масла М-10 Г₂ К

Для того, чтобы подтвердить соответствие опытного образца № 3 масла М-10 Г₂ К не только требованиям ГОСТа 8581-78 по физико-химическим показателям, но и по эксплуатационным свойствам, были проведены стендовые испытания укрупнённого опытного образца масла в соответствии с требованиями комплекса квалификационных испытаний моторных масел.

Моющие и антикоррозионные свойства определялись на стенде ИМ-1 по ГОСТ 20303. Суть метода состоит в оценке состояния цилиндропоршневой группы двигателя после 96-часовой работы. Степень загрязнения поршня характеризует моющие свойства масла; а изменение массы шатунных вставок – антикоррозионные свойства на свинце. Результаты этих испытаний приведены в таблице 25.

Таблица 25

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя	
		Норма по	Опытный

		<i>ГОСТ 20303 для масел группы Г</i>	<i>образец № 3 масла М-10 Г₂ К фактически</i>
1	Моющие свойства. Общая загрязнённость внутренней и внешней поверхностей поршня, бал.	Не более 27	15
2	Антикоррозионные свойства (на свинце). Износ комплекта шатунных вставок, мг	Не более 150	41

Антиокислительные и антикоррозионные свойства исследуемого образца определялись на стенде Petter-W-1 по методу СЕС-L-02-A-78. Антиокислительные свойства характеризуются изменением кинематической вязкости масла при 50 °С после 36-часового испытания; антикоррозионные свойства на меди характеризуются изменением массы шатунных вставок. Результаты данных испытаний приведены в таблице 26.

Таблица 26

<i>№ n/n</i>	<i>Наименование показателя</i>	<i>Значение показателя</i>	
		<i>Норма по методу</i>	<i>Опытный образец № 3 масла М-10 Г₂ К фактически</i>
1	Антиокислительные свойства. Изменение кинематической вязкости при 50 °С, в %	Не более 50	42
2	Антикоррозионные свойства (на меди). Изменение массы шатунных вставок, мг	Не более 25	16

Исходя из результатов проведённых испытаний можно сделать вывод, что опытный образец № 3 масла М-10 Г₂ К, приготовленный на основе комплексной присадки КП-2, полностью удовлетворяет требованиям норм эксплуатационной группы Г для моторных масел.

Опыт 6

Приготовление масла М-10 Г₂ К на основе композиции индивидуальных присадок.

Опыт 6 проводился с целью получения на основе композиции индивидуальных присадок масла М-10 Г₂ К с таким же суммарным содержанием присадок, как и в опытном образце № 3. Поскольку этот образец был получен на основе комплексной присадки КП-2, то суммарное содержание в нём индивидуальных присадок равно содержанию в нём данной комплексной присадки. Согласно таблице 23 (см. выше), это содержание равно 4 %.

Итак, целью проведения опыта 6 является получение масла М-10 Г₂ К с суммарным содержанием присадок 4 %.

Содержание в масле каждой присадки для опыта 6 рассчитываем, умножая аналогичное содержание для опыта 1 на *коэффициент пересчёта*. Как следует из таблицы 10 (см. выше) суммарное содержание присадок (не считая ПМС-200А) для опыта 1 равно 6,26 %. Значит, коэффициент пересчёта равен (4 %) / (6,26 %) = 0,64.

Пример расчёта для присадки Lz-1395:

$$0,56\% \cdot 0,64 = 0,36\%;$$

$$2,8 \text{ г} \cdot 0,64 = 1,8 \text{ г}.$$

В результате этого расчёта было установлено, что при проведении опыта 6 присадки необходимо брать в следующих количествах:

Lz-1395 – 0,36% масс.,

C-150 – 1,34% масс.,

Lz-6589G – 1,34% масс.,

C-5A – 0,96% масс.

Для приготовления 500 г товарного масла М-10 Г₂ К в соответствии с этим расчётом все компоненты были взяты в следующих количествах:

Lz-1395 – 1,8 г,

C-150 – 6,7 г,

Lz-6589G – 6,7 г,

C-5A – 4,8 г,

базовое масло SAE-30 – 480 г (см. таблицу 27).

Таблица 27

Состав масла М-10 Г₂ К (опытный образец № 4)

Компонент масла М-10 Г ₂ К		Содержание в масле		
		% масс.		г
		Требуемое	Фактическое	Фактическое
Присадки	Lz-1395	0,55-0,6	0,36	1,8
	C-150	2,1	1,34	6,7
	Lz-6589G	2,1	1,34	6,7
	C-5A	1,5	0,96	4,8
	ПМС-200А	0,003-0,005	0,005	0,025
Всего присадок		6,253 - 6,305	4,005	20,025
Базовое масло SAE-30		До 100	До 100	479,975
Σ		100	100	500

Приготовление опытного образца № 4 моторного масла М-10 Г₂ К осуществлялось путём перемешивания в реакторе указанных компонентов при температуре 80 °С в течение 30 мин. Компоненты загружались в количествах, приведённых в таблице 27.

Характеристика данного опытного образца приведена в таблице 28.

Таблица 28

Характеристика опытного образца № 4 масла М-10 Г₂ К

№ п/п	Показатель	Значения	Метод испытания
1	Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	11,1	По ГОСТ 33-82
2	Индекс вязкости	86	По ГОСТ 25371-82
3	Массовая доля механических примесей, %	0,01	По ГОСТ 6370-83 с дополнением по п. 4.2 настоящего стандарта
4	Массовая доля воды, %	Следы	По ГОСТ 2477-65
5	Температура вспышки, определяемая в	208	По ГОСТ 4333-87

	открытом тигле, °С		
6	Температура застывания, °С	-17	По ГОСТ 20287-74
7	Щелочное число, мг КОН на 1 г масла	4,2	По ГОСТ 11362-76
8	Зольность сульфатная, %	0,61	По ГОСТ 12417-73
9	Массовая доля активных элементов, %: кальция ($\pm 0,002\%$) цинка фосфора	0,156 0,0385 0,0335	По ГОСТ 9436-63 или ГОСТ 13538-68 То же По ГОСТ 9827-75, с дополнением по п. 4.4 настоящего стандарта

Как видно из таблицы 28, опытный образец № 4 масла М-10 Г₂ К не соответствует требованиям ГОСТа 8581-78 по показателям щелочное число и содержание активных элементов. Значит, задача приготовления масла М-10 Г₂ К с 4 % индивидуальных присадок, соответствующего требованиям ГОСТа 8581-78, не может быть решена.

Из этого можно сделать вывод, что для приготовления масла М-10 Г₂ К на основе композиции индивидуальных присадок следует загружать в базовое масло товарные присадки в количествах, не менее указанных в таблице 10.

Аналогичная картина наблюдается и при приготовлении моторных масел с иным набором присадок, например, тепловозного масла М-14 В₂ по ГОСТ 12337-84, характеристика которого приведена в таблице 29, а состав на основе индивидуальных присадок – в таблице 30. Характеристики дитиофосфатной Lz-1395 и фенатной Lz-6589 Г присадок приведены в таблицах 4 и 7 соответственно, а сульфонатной присадки ПМС по ТУ 38.101334-74 – в таблице 31.

Опыт 7

Получение комплексной присадки КП-3

Для приготовления комплексной присадки КП-3 были взяты следующие компоненты:

- нейтральный сульфонат кальция НСК (ТУ 38. 401539-86) 40%-ной концентрации, характеристика которого приведена в таблице 12;
- дитиофосфат Lz-1395;
- фенат Lz-6589 Г.

Рецептура и характеристика исходной смеси для получения комплексной присадки КП-3 приведена в таблице 32. Данная рецептура была разработана нами на основе стандартной рецептуры приготовления тепловозного масла М-14 В₂ по ГОСТ 12337-84 на основе композиции индивидуальных присадок (см. таблицу 30).

Таблица 29

Характеристика тепловозного масла М-14 В₂ по ГОСТ 12337-84

№ п/п	Показатель	Норма	Метод испытания
1	Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	13,5-14,5	По ГОСТ 33-82
2	Индекс вязкости, не менее	85	По ГОСТ 25371-82

3	Массовая доля механических примесей, %, не более	0,02	По ГОСТ 6370-83
4	Массовая доля воды, %, не более	Следы	По ГОСТ 2477-83
5	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже	210	По ГОСТ 4333-87
6	Температура застывания, °С, не выше	-12	По ГОСТ 20287-74
7	Щелочное число, мг КОН на 1 г масла, не менее	4,8	По ГОСТ 11362-76
8	Зольность сульфатная, %, не более	1,2	По ГОСТ 12417-73
9	Массовая доля активных элементов, %, не менее:		
	кальция	0,21	По ГОСТ 9436-63 или ГОСТ 13538-68
	цинка	0,045	То же
	фосфора	0,04	По ГОСТ 9827-75

Таблица 30

Рецептура приготовления тепловозного масла М-14 В₂ по ГОСТ 12337-84 на основе композиции индивидуальных присадок

№ п/п	Присадка	Содержание в % масс.
1	ПМС (сульфонат кальция)	6,0
2	Lz-1395	0,50
3	Lz-6589 G	2
4	ПМС-200А	0,005
5	Σ	8,505

Таблица 31

Характеристика сульфонатной присадки ПМС по ТУ 38.101334-73

№ п/п	Показатель	Норма
1	Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с, не более	45
2	Содержание кальция, % масс., не менее	3
3	Содержание активного вещества (сульфоната метелла), % масс., не менее	18
4	Зольность сульфатная, %, не более	11
5	Общая щёлочность, мг КОН/г	70-85
6	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже	180

Таблица 32

Рецептура и характеристика исходной смеси для получения комплексной присадки КП-3 с общей щёлочностью 145 мг КОН/г

№ п/п	Компонент	Общая щёлочность компонента, мг КОН/г	Содержание компонента в смеси, % масс.	Щёлочность от компонента, мг КОН/г	Общая щёлочность смеси, мг КОН/г
1	Lz-1395	94,13	14,0	13,18	65,18
2	НСК	24,5	56	13,7	

3	Lz-6589G	127,7	30	38,3	
4	Σ		100	65,18	

Поскольку щёлочность масла М-14 В₂ (не менее 4,8 мг КОН/г) несколько меньше, чем масла М-10 Г₂ К (не менее 6 мг КОН/г), то *зададимся общей щёлочностью комплексной присадки КП-3 на уровне 145 мг КОН/г*. В этом случае дополнительная щёлочность, которую необходимо набрать при карбонатации, составит (145 мг КОН/г – 65,18 мг КОН/г) = 79,82 мг КОН/г.

Расчёт количеств Са(ОН)₂ и СО₂, необходимых для проведения карбонатации, был проведен по аналогии с получением присадки КП-1. Этот расчёт показал, что для получения комплексной присадки КП-3 необходимо взять 10,55 г Са(ОН)₂ (из которых в реакцию с СО₂ вступит 5,276 г), и подать в реактор 3,29 г СО₂.

Исходя из результатов этого расчёта и данных таблицы 30, для получения 100 г комплексной присадки КП-3 компоненты и реагенты были взяты в следующих количествах:

ПМС – 6,0 г;
Lz-1395 – 0,50 г;
Lz-6589 G – 2 г;
ПМС-200А – 0,005 г;
Са(ОН)₂ – 10,55 г;
СО₂ – 3,29 г.

Комплексную присадку КП-3 получали по методике, описанной ранее для присадки КП-1. Полученная присадка КП-3 имела характеристики, приведенные в таблице 33.

Таблица 33

Характеристика комплексной присадки КП-3

№ п/п	Показатель	Значение
1	Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	58
2	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С	183
3	Содержание кальция, % масс.	6,05
4	Содержание фосфора, % масс.	1,29
5	Содержание цинка, % масс.	1,35
6	Общая щёлочность, мг КОН/г	145
7	Зольность сульфатная, %	23,2

Опыт 8

Приготовление тепловозного масла М-14 В₂ на основе комплексной присадки КП-3

Расчёт концентрации комплексной присадки КП-3 для приготовления масла М-14 В₂, отвечающего требованиям ГОСТа 12337-84.

Данный расчёт проводился так же, как и в случаях с присадками КП-1 и КП-2 – по содержанию одного из активных элементов, в данном случае цинка. Согласно требованиям ГОСТа 12337-84 (см. таблицу 29), содержание цинка в масле М-14 В₂ должно составлять не менее 0,045 % масс. Согласно данным таблицы 33, содержание цинка в присадке КП-3 составляет 1,35 % масс.

Отсюда необходимое количество КП-3 для приготовления масла М-14 В₂ составляет (0,045 % масс./1,35 % масс.)*100 % масс. = 3,33 % масс.

Для гарантирования постоянства качества масла содержание КП-3 в нём принимаем равным 3,5 % масс. При этом рецептура М-14 В₂ будет следующей (см. таблицу 34).

Таблица 34

№ п/п	Компонент		Содержание в масле	
			% масс.	г
1	Присадки	КП-3	3,5	17,5
2		ПМС-200А	0,005	0,025
3	Базовое масло SAE-40 (по ТУ 38.1011270-89)		96,495	482,475
4	Σ		100	500

Характеристика масла М-14 В₂, приготовленного на основе комплексной присадки КП-3, приведена в таблице 35.

Таблица 35

Характеристика масла М-14 В₂, полученного на основе комплексной присадки КП-3

№ п/п	Показатель	Норма	Метод испытания
1	Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	14,3	По ГОСТ 33-82
2	Индекс вязкости	87	По ГОСТ 25371-82
3	Массовая доля механических примесей, %	0,02	По ГОСТ 6370-83
4	Массовая доля воды, %	Следы	По ГОСТ 2477-83
5	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С	212	По ГОСТ 4333-87
6	Температура застывания, °С	-13	По ГОСТ 20287-74
7	Щелочное число, мг КОН на 1 г масла	5,07	По ГОСТ 11362-76
8	Зольность сульфатная, %	0,81	По ГОСТ 12417-73
9	Массовая доля активных элементов, %:	21,1	По ГОСТ 9436-63
	кальция		или ГОСТ 13538-68
	цинка	0,047	То же
	фосфора	0,043	По ГОСТ 9827-75

Как следует из данных, приведенных в таблице 35, масло М-14 В₂, приготовленное на основе комплексной присадки КП-3 при содержании её в количестве 3,5 % масс., полностью отвечает требованиям ГОСТа 12337-84.

Выводы по результатам опытов

Проведённые экспериментальные исследования показали, что получить масло М-10 Г₂ К, соответствующее требованиям ГОСТа 8581-78 по физико-химическим показателям и по эксплуатационным свойствам, можно прибавлением к базовому маслу как композиции индивидуальных присадок (опытный образец № 1), так и комплексной присадки КП-2 (опытный образец № 3). Однако данные таблиц 10 и 23 показывают, что содержание присадок в

образце № 3 ниже, чем в образце № 1. Значит, образец № 3 был получен более экономичным способом, чем образец № 1. Другими словами, *получать масло М-10 Г₂ К на основе комплексной присадки КП-2 экономически более выгодно, чем на основе композиции индивидуальных присадок.*

Это подтверждается тем, что при прибавлении к базовому маслу индивидуальных присадок в количествах, аналогичных использовавшимся для получения образца № 3, мы получаем масло М-10 Г₂ К, не соответствующее требованиям ГОСТа 8581-78 по показателям щелочное число и содержание активных элементов (опытный образец № 4).

Для дополнительного подтверждения экономической выгоды производства моторных масел на основе комплексных присадок (пакетов присадок) нами было получено тепловозное масло М-14 В₂ на основе комплексной присадки КП-3. Полученный образец масла М-14 В₂ полностью отвечает требованиям ГОСТа 12337-84, а значит возможность уменьшения расхода индивидуальных присадок при производстве моторных масел на основе пакетов присадок находит полное экспериментальное подтверждение.

Таким образом, переход от получения моторных масел на основе композиций индивидуальных присадок к решению этой задачи на основе комплексных присадок, является экономически целесообразным.

Методики анализов

Определение щелочного числа (ГОСТ 11362-76)

Метод заключается в потенциометрическом титровании исследуемого образца, растворённого в неводном растворителе, раствором соляной кислоты. Титрование ведут до скачка потенциала или при отсутствии последнего до значений ЭДС, установленных по буферным растворам.

За *общее щелочное число* принимают количество едкого кали в миллиграммах, эквивалентное количеству соляной кислоты, израсходованной на нейтрализацию всех основных соединений, содержащихся в 1 г анализируемого продукта.

За *щелочное число сильных оснований* принимают количество едкого кали в миллиграммах, эквивалентное количеству соляной кислоты, израсходованной на нейтрализацию сильных оснований, содержащихся в 1 г анализируемого продукта.

Растворитель для анализируемого продукта готовят смешением (по объёму) 30% этилового спирта и 70% толуола (или бензола) или 50% изопропилового спирта, 49% толуола (или бензола) и 1% воды.

Приготовление буферных растворов.

Для приготовления 1000 мл *щелочного буферного раствора* (рН ~ 11) 27,80 ± 0,01 г м-нитрофенола растворяют в 100 мл этилового спирта, раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, добавляют при постоянном перемешивании 250 мл точно 0,2 н. спиртового раствора едкого кали и доводят объём раствора спиртом до метки. Если раствор едкого кали не точно 0,2 н., производят пересчёт объёма добавляемого раствора едкого кали.

Для приготовления 1000 мл *кислого буферного раствора* ($\text{pH} \sim 4$) $24,20 \pm 0,01$ г γ -коллидина растворяют в 100 мл этилового спирта, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 1000 мл, добавляют при постоянном перемешивании 750 мл точно 0,2 н. спиртового раствора соляной кислоты и доводят объём раствора спиртом до метки. Если раствор соляной кислоты не точно 0,2 н., производят соответствующий пересчёт объёма добавляемого раствора соляной кислоты.

При отсутствии γ -коллидина готовят *кислый буферный раствор* бифталата калия ($\text{pH} = 4$). Для приготовления 1000 мл буферного раствора $10,20 \pm 0,01$ г перекристаллизованного бифталата калия растворяют в 20-50 мл свежeproкипяченной дистиллированной воды, раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл и при постоянном перемешивании доводят объём прокипяченной дистиллированной водой до метки. Допускается приготовление буферного раствора из фиксанала бифталата калия для pH-метрии.

При приготовлении меньшего количества буферных растворов количество реактивов соответственно уменьшают.

Определение значения ЭДС электродов в буферных растворах.

Для определения значений ЭДС в растворе γ -коллидина и *m*-нитрофенола в стаканчик для титрования помещают 50 мл растворителя (см. выше) и добавляют из пипетки 5 мл щелочного буферного раствора. Полученную смесь перемешивают в течение 5 мин и измеряют значение ЭДС.

Для определения значения ЭДС в растворе бифталата калия в стаканчик для титрования наливают 50 мл раствора бифталата калия (см. выше) и измеряют значение ЭДС.

Проведение анализа.

В стаканчик для титрования берут навеску анализируемого продукта. Затем в стаканчик с продуктом добавляют 50 мл растворителя. Если продукт не растворяется полностью в этом растворителе, в стаканчик приливают ещё 10-15 мл хлороформа. Если и в этом случае продукт не растворяется, то в составе растворителя толуол или бензол заменяют на хлороформ и повторно взвешивают и растворяют продукт.

Стаканчик устанавливают на титровальный стенд, опускают в раствор электроды, включают мешалку и определяют начальную величину ЭДС. Если эта величина меньше величины ЭДС, установленной в щелочном буферном растворе, то это указывает на присутствие сильных оснований. Если начальная величина ЭДС больше величины ЭДС, установленной в щелочном буферном растворе, то сильные основания отсутствуют.

Определение щелочного числа сильных оснований.

Титрование ведут до величины ЭДС, установленной в щелочном буферном растворе, или до первого скачка потенциала в этой области. В качестве титранта применяют 0,1 н. раствор соляной кислоты, добавляя в один приём по 0,05-0,1 мл. Если изменение ЭДС будет больше 15-20 мВ (0,25-0,35 pH), объём титранта, добавляемого в один приём, уменьшают до 0,02 мл, и после каждой добавки очередной порции титранта выдерживают пока

потенциал установится, то есть изменение его будет составлять не более 5 мВ (рН ~ 0.1) в минуту.

Определение общего щелочного числа.

После определения сильных оснований титрование продолжают до величины ЭДС, установленной в кислом буферном растворе или до второго скачка потенциала в этой области.

Титрование ведут сначала медленно, добавляя в один приём по 0,05-0,1 мл. Если изменение величины ЭДС будет меньше 15-20 мВ (или 0,25-0,35 рН), объём титранта увеличивают до 0,2-0,3 мл. Вблизи величины ЭДС буферного раствора объём добавляемого в один приём титранта вновь уменьшают до 0,05 мл, и после каждого добавления очередной порции титранта ожидают, пока потенциал установится, то есть изменение его будет составлять не более 5 мВ (~ 0,1 рН) в минуту.

Затем проводят контрольный опыт с тем же объёмом растворителя, но без анализируемого продукта.

Титрованный раствор 0,1 н. соляной кислоты добавляют по 0,02-0,1 мл в один приём.

Обработка результатов анализа.

Щелочное число сильных оснований (Щ₁) в миллиграммах КОН на 1 г продукта вычисляют по формуле

$$\text{Щ}_1 = ((V_1 - V_0) \cdot T) / m,$$

где V_0 – объём 0,01 н. раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование контрольного опыта до величины ЭДС в щелочном буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, мл;

V_1 – объём 0,01 н. раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование раствора исследуемого образца до величины ЭДС в щелочном буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, мл;

T – титр 0,01 н. раствора соляной кислоты, мг/мл КОН;

m – масса анализируемого продукта, г.

Общее щелочное число (Щ₂) в миллиграммах КОН на 1 г продукта вычисляют по формуле

$$\text{Щ}_2 = ((V_3 - V_2) \cdot T) / m,$$

где V_2 – объём 0,01 н. раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование контрольного опыта до величины ЭДС в кислом буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, мл;

V_3 – объём 0,01 н. раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование раствора исследуемого образца до величины ЭДС в кислом буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, мл.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений щелочных чисел.

Метод определения содержания бария, кальция и цинка комплексометрическим титрованием (ГОСТ 13538-68).

Метод заключается в разложении солей металлов, содержащихся в присадках и маслах с присадками, или в их золе, соляной кислотой и комплексометрическом оттитровывании бария, кальция и цинка.

1. Подготовка к испытанию.

1.1 Приготовление раствора хлористого цинка.

Навеску металлического цинка в $2 \pm 0,0002$ г, предварительно очищенного от окиси (при помощи стального ножа), растворяют в 25 мл 6 н раствора соляной кислоты в мерной колбе вместимостью 1000 мл и приливают дистиллированную воду до метки. Раствор хлористого цинка содержит 0,002 г цинка в 1 мл.

Раствор хлористого цинка стабилен в течение длительного времени. При появлении в растворе мути, хлопьев или осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

1.2 Приготовление 0,05 н титрованного раствора трилона Б.

10 г трилона Б, взвешенного с точностью до 0,01 г, переносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1000 мл, растворяют в дистиллированной воде и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки.

1.3 Установление титра (Т) 0,05 н раствора трилона Б по металлическому цинку.

В три конические колбы вносят пипеткой по 10 мл раствора хлористого цинка, приливают по 70-80 мл дистиллированной воды, нейтрализуют раствор аммиаком из капельницы по универсальной индикаторной бумаге до pH 4-5 (наносят стеклянной палочкой каплю раствора на индикаторную бумагу и проверяют pH среды по шкале), добавляют 15 мл ацетатного буферного раствора и 3-4 капли индикатора ксиленолового оранжевого до появления красно-фиолетовой окраски раствора. Полученный раствор титруют 0,05 н раствором трилона Б из микробюретки до перехода красно-фиолетовой окраски раствора в жёлтую.

Титр 0,05 н раствора трилона Б, выраженный в граммах цинка на 1 мл ($T_{\text{цинк}}$), вычисляют по формуле

$$T_{\text{цинк}} = (V_1 * C) / V_2,$$

где V_1 – объём раствора хлористого цинка, взятый для установления титра раствора трилона Б, в мл;

V_2 – объём раствора трилона Б, пошедший на титрование цинка, в мл;

C – содержание цинка в 1 мл раствора хлористого цинка в г.

1.4. Приготовление 0,05 н раствора хлористого магния.

Навеску около 6,0 г хлористого магния растворяют в 400-500 мл дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1000 мл и объём раствора доводят дистиллированной водой до метки.

1.5. Установление коэффициента нормальности раствора хлористого магния по 0,05 н раствору трилона Б.

В три конические колбы вносят пипеткой по 10 мл 0,05 н раствора трилона Б, добавляют по 50 мл дистиллированной воды, по 5 мл аммиачного

буферного раствора и 0,02-0,05 г индикатора хромогена чёрного ЕТ-00 до чистой сине-голубой окраски. Титрование проводят 0,05 н раствором хлористого магния из микробюретки до перехода сине-голубой окраски раствора в вишнёвую.

Коэффициент нормальности (К) вычисляют по формуле:

$$K = V_3/V_4,$$

где V_3 – объём 0,05 н раствора трилона Б, взятый для установления коэффициента нормальности, в мл;

V_4 – объём раствора хлористого магния, пошедший на титрование, в мл.

1.6. Приготовление аммиачного буферного раствора.

В мерную колбу вместимостью 1000 мл вносят 67,5 г хлористого аммония, 150-200 мл дистиллированной воды и 570 мл аммиака и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки.

1.7. Приготовление ацетатного буферного раствора.

В мерную колбу вместимостью 1000 мл вносят 250 г уксуснокислого натрия, 150-200 мл дистиллированной воды, 20 мл уксусной кислоты и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки.

Примечание. Приготовление растворов, нейтрализация аммиаком, добавление буферных растворов, индикаторов и титрование должны проводиться при тщательном перемешивании.

2. Проведение испытания.

2.1. Перед отбором пробы на испытание продукт перемешивают в течение 5 мин.

2.2. 1 г присадки или 10-20 г масла с присадкой, взвешенных в стакане с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в 30 мл бензола и раствор сливают через загрузочную воронку в чистый сухой прибор, стакан ополаскивают 2-3 раза 20 мл бензола и сливают в этот же прибор. Затем в прибор вносят 50 мл 6 н раствора соляной кислоты.

После заполнения прибора закрывают кран загрузочной воронки и включают обогрев на полную мощность до начала кипения, затем с помощью автотрансформатора регулируют нагрев так, чтобы конденсат из дефлегматора стекал отдельными каплями. Содержимое прибора кипятят в течение 45 минут, затем обогрев выключают и в прибор приливают 20 мл н-бутилового спирта, после этого смесь кипятят 15-20 мин. Содержимое прибора охлаждают в течение 10 мин и сливают нижний слой (солянокислый раствор хлоридов металлов) в стакан.

Для отмывки соляной кислоты, а вместе с ней следов хлоридов металлов, в прибор через загрузочную воронку добавляют 50 мл дистиллированной воды и включают обогрев прибора на полную мощность.

Содержимое прибора кипятят в течение 30 мин, как указано выше. Затем обогрев выключают и к содержимому в приборе приливают 20 мл н-бутилового спирта и смесь снова кипятят 10-15 мин.

После охлаждения смеси нижний слой сливают в стакан с солянокислым раствором хлоридов металлов.

2.3. Разложение присадки можно осуществлять в колбе с пришлифованным к ней холодильником по п. 2.2.

После 45 мин кипячения и 10 мин охлаждения в колбу через холодильник осторожно приливают 20 мл н-бутилового спирта и смесь кипятят 10-15 мин. Колбу охлаждают, холодильник отсоединяют от колбы и содержимое колбы переносят в делительную воронку. Нижний слой после отстаивания сливают в стакан, а верхний слой переносят обратно в колбу для разложения, добавляют 50 мл дистиллированной воды и вновь включают обогрев. После 30 мин кипячения и 10 мин охлаждения в колбу через холодильник осторожно приливают 20 мл н-бутилового спирта и смесь кипятят 10 мин. После полного охлаждения раствор из колбы переносят в делительную воронку, и нижний слой, после расслоения, сливают в стакан с раствором хлоридов металлов.

Солянокислый раствор упаривают для удаления н-бутилового спирта и части воды до 70-80 мл и охлаждают его на водяной бане.

Удаление н-бутилового спирта контролируют по отсутствию запаха спирта.

2.4. При определении содержания бария, кальция и цинка в золе (не сульфатной) в тигель с золой, полученной при озолении 1 г присадки или 10-20 г масла с присадкой, вносят 30-40 мл разбавленной соляной кислоты, закрывают тигель часовым стеклом и кипятят 15-20 мин. Затем с помощью промывалки содержимое из тигля количественно переносят в стакан струёй дистиллированной воды. Содержание металлов в растворах, полученных по пп. 2.2, 2.3 и 2.4 определяют следующим образом.

2.5. *Определение содержания металлов в присадках и маслах с присадками, содержащих один металл.*

2.5.1. *Определение содержания бария.*

Солянокислый раствор, содержащий барий, нагревают в стакане до кипения и добавляют 15 мл 20%-ного раствора сернокислого аммония и кипятят 10-15 мин. Осадок после охлаждения раствора отфильтровывают через двойной фильтр и промывают тёплой дистиллированной водой до отсутствия ионов SO_4^{2-} (реакция с хлористым барием – отсутствие мути). Фильтрат и промывные воды выбрасывают.

Осадок с фильтра смывают струёй дистиллированной воды из промывалки в стакан, туда же помещают и фильтр.

При испытании присадки в стакан с осадком и фильтром вносят 100 мл 0,05 н раствора трилона Б (с помощью мерной колбы), 15 мл 0,5 н раствора едкого натра и 50 мл дистиллированной воды.

При испытании масла с присадкой количество добавляемого трилона Б и раствора едкого натра устанавливают в зависимости от предполагаемого содержания бария (см. таблицу 36).

Таблица 36

Предполагаемое содержание бария в %	Количество добавляемого 0,05 н раствора трилона Б в мл	Количество добавляемого 0,5 н раствора едкого натра в мл
До 0,3	25	5
Св. 0,3-0,4	50	10
Св. 0,4-0,6	75	15
Св. 0,6	100	15

Стакан закрывают часовым стеклом и ставят на плитку. Содержимое кипятят до полного растворения осадка, после чего раствор охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 200-250 мл. Следы трилона Б смывают с фильтра струёй воды из промывалки в эту же мерную колбу. Затем раствор в мерной колбе доводят дистиллированной водой до метки и содержимое тщательно перемешивают. После этого из колбы берут по 50 мл раствора, вносят в стакан и в каждый стакан добавляют 50 мл дистиллированной воды, 5 мл аммиачного буферного раствора, 0,02-0,05 г индикатора хромогена чёрного ЕТ-00 до появления сине-голубой окраски раствора и титруют 0,05 н раствором хлористого магния до перехода сине-голубой окраски раствора в вишнёвую.

2.5.2. Определение содержания цинка.

Солянокислый раствор, содержащий цинк, переносят из стакана в мерную колбу вместимостью 200-250 мл, объём раствора доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Затем берут из колбы пипеткой две равные части раствора, вносят в стаканы и в каждый стакан добавляют 50 мл дистиллированной воды, нейтрализуют аммиаком из капельницы по универсальной индикаторной бумаге до рН 4-5 по п. 1.3, добавляют 15 мл ацетатного буферного раствора и 3-4 капли индикатора ксиленолового оранжевого. Раствор титруют 0,05 н раствором трилона Б из микробюретки до перехода красно-фиолетовой окраски раствора в жёлтую.

2.5.3. Определение содержания кальция.

Солянокислый раствор, содержащий кальций, переносят из стакана в мерную колбу вместимостью 250 мл, объём раствора доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Затем из колбы берут 50 мл раствора, вносят в стаканы и в каждый стакан добавляют 50 мл дистиллированной воды, нейтрализуют едким калием по универсальной индикаторной бумаге до рН 10, приливают 20 мл едкого калия (избыток) и проводят титрование 0,05 н раствором трилона Б в присутствии 0,02-0,05 г смеси индикаторов мурексида и флуорексона до перехода розовой с зелёным свечением окраски раствора в малиновую (зелёное свечение пропадает) или индикатора мурексида в количестве 0,02-0,05 г до перехода розовой окраски раствора в малиново-фиолетовую.

Титрование следует проводить на чёрном фоне.

Примечания.

1. Наличие нерастворимого осадка солей бария в соляной кислоте не влияет на определение содержания бария, так как впоследствии происходит его полное растворение в растворе трилона Б.

2. Если неизвестно, какой металл содержится в присадке, раствор, содержащий металлы, делят на несколько частей и испытание каждой из них проводят с учётом того, что:

при добавлении сульфата аммония осаждается барий;

при рН 5 с добавлением 15 мл ацетатного буферного раствора и индикатора ксиленолового оранжевого титруется цинк;

при рН более 10 с добавлением избытка щёлочи 20 мл в присутствии индикатора мурексида титруется кальций.

3. При наличии в анализируемой пробе железа перед установлением pH раствора добавляют 10 мл водного раствора триэтаноламина.

2.6. Определение содержания металлов в присадках и маслах с присадками, содержащих два металла (барий и цинк или кальций и цинк).

2.6.1. *Определение содержания бария* проводят по п. 2.5.1. В фильтрате, полученном после промывания осадка BaSO_4 , определяют содержание цинка по п. 2.5.2.

2.6.2. Определение содержания кальция и цинка.

Раствор, содержащий хлориды цинка и кальция, обрабатывают по п. 2.5.2, как при определении содержания цинка. Из мерной колбы пипеткой отбирают две равные части раствора и к каждой из них добавляют по 50 мл дистиллированной воды.

В одной части раствора оттитровывают кальций и цинк, для этого раствор нейтрализуют аммиаком (по каплям) до pH 8, вносят 15 мл аммиачного буферного раствора и индикатор хромоген чёрный ЕТ-00 до интенсивной вишнёвой окраски раствора. Полученный раствор титруют 0,05 н раствором трилона Б до перехода вишнёвой окраски раствора в сине-голубую.

В другой части определяют содержание цинка при pH 5 с добавлением ацетатного буферного раствора в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого по п. 2.5.2.

2.7. Определение содержания металлов в присадках и маслах с присадками, содержащих три металла (барий, кальций и цинк).

2.7.1. *Определение содержания бария* проводят по п. 2.5.1.

2.7.2. Определение содержания кальция и цинка.

В фильтрате, полученном после промывки осадка сульфата бария, определяют содержание кальция и цинка по п. 2.6.2.

3. Подсчёт результатов испытания.

3.1. Содержание металла (X) в испытуемом продукте в массовых процентах вычисляют по формулам:

$$X_{\text{бария}} = ((V_5 - K K_1 V_6) * T_{\text{бария}} * 100) / m,$$

$$X_{\text{цинка}} = (V_7 K_1 T_{\text{цинка}} * 100) / m,$$

$$X_{\text{кальция}} = (V_8 K_1 T_{\text{кальция}} * 100) / m,$$

$$X_{\text{кальция}} = ((V_{11} - V_7) * K_1 T_{\text{кальция}} * 100) / m,$$

где V_5 – объём 0,05 н раствора трилона Б, пошедший на растворение осадка сернокислого бария, в мл;

V_6 – объём 0,05 н раствора хлористого магния, пошедший на титрование избытка 0,05 н раствора трилона Б, в мл;

V_7 – объём 0,05 н раствора трилона Б, пошедший на титрование цинка, в мл;

V_8 – объём 0,05 н раствора трилона Б, пошедший на титрование кальция, в мл;

V_{11} – объём 0,05 н раствора трилона Б, пошедший на титрование кальция и цинка, в мл;

m – навеска продукта в г;

$T_{\text{цинка}}$ – титр 0,05 н раствора трилона Б, выраженный в г цинка на 1 мл;

$T_{\text{бария}}$ – титр 0,05 н раствора трилона Б, выраженный в г бария на 1 мл;

$$T_{\text{бария}} = 2,1010 \cdot T_{\text{цинка}};$$

$T_{\text{кальция}}$ – титр 0,05 н раствора трилона Б, выраженный в г кальция на 1 мл;

$$T_{\text{кальция}} = 0,6131 \cdot T_{\text{цинка}};$$

K – коэффициент нормальности раствора хлористого магния;

K_1 – коэффициент разбавления;

$$K_1 = V_9/V_{10},$$

где V_9 – объём раствора, полученный после разложения присадки соляной кислотой и доведённый дистиллированной водой в мерной колбе до 250 мл в мл;

V_{10} – объём раствора хлоридов металлов, взятый для титрования, в мл;

2,1010 – соотношение грамм-эквивалентов бария и цинка;

0,6131 – соотношение грамм-эквивалентов кальция и цинка.

3.2. Содержание бария, кальция и цинка в испытуемом продукте вычисляют как среднее арифметическое двух параллельных определений.

Расхождения между параллельными определениями не должны превышать $\pm 4\%$ от среднего арифметического полученных результатов.

Метод определения содержания фосфора (ГОСТ 9827-75).

Настоящий стандарт распространяется на присадки и масла с присадками и устанавливает фотометрический метод определения фосфора свыше 0,1%.

Сущность метода заключается в сжигании испытуемого продукта в калориметрической бомбе, в атмосфере кислорода в присутствии воды с образованием ортофосфорной кислоты и колориметрическом определении содержания фосфора в присутствии ванадиевокислого аммония и молибденовокислого аммония.

1. Подготовка к проведению анализа.

1.1. Внутреннюю часть новой бомбы или бомбы после ремонта последовательно промывают бензином, спиртом или эфиром и после этого промывают дистиллированной водой.

1.1.а. 0,25%-ный раствор ванадиевокислого аммония готовят следующим образом: 2,5 г ванадиевокислого аммония растворяют в колбе вместимостью 1000 см³ в 500 см³ дистиллированной воды, добавляют 20 см³ азотной кислоты, нагревают до полного растворения осадка, охлаждают и доводят объём раствора в колбе до метки дистиллированной водой.

5%-ный раствор молибденовокислого аммония готовят следующим образом: 50 г молибденовокислого аммония растворяют в колбе вместимостью 1000 см³ в дистиллированной воде, доводят объём раствора в колбе до метки дистиллированной водой и фильтруют.

1.2. Приготовление контрольных растворов.

В колбу вместимостью 1000 см³ помещают 0,4395 г однозамещённого фосфорнокислого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, и растворяют в дистиллированной воде. После растворения объём воды в колбе доводят до метки и тщательно перемешивают. 1 см³ полученного раствора содержит 0,1 мг фосфора (раствор А).

В колбы вместимостью по 100 см³ каждая пипетками помещают 0,5; 1; 1,5; 2,5; 4; 6; 10; 16; 25 см³ раствора А. Одну колбу берут без раствора А. Затем в каждую колбу приливают 4 мл азотной кислоты, 10 см³ 0,25%-ного раствора

ванадиевокислого аммония; 10 см³ 5%-ного раствора молибденовокислого аммония. Добавление проводят в указанном порядке и после добавления каждого из них содержимое колб тщательно перемешивают. После этого дистиллированной водой доводят объём раствора до метки, содержимое колб вновь тщательно перемешивают и оставляют стоять 30 мин. 1 см³ контрольных растворов содержит следующие количества фосфора (мг) соответственно: 0,0005; 0,0010; 0,0015; 0,0025; 0,0040; 0,0060; 0,0100; 0,0160; 0,0250.

1.3. После 30-минутного отстоя определяют оптическую плотность каждого контрольного раствора в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм с синим светофильтром (476-400 нм). В качестве раствора сравнения применяют раствор без фосфорнокислого калия (раствор А).

1.4. Построение градуировочного графика.

Полученное значение оптической плотности контрольных растворов откладывают по оси ординат, а соответствующее им содержание фосфора в растворе в мг на 1 см³ раствора – по оси абсцисс.

Градуировочный график проверяют один раз в два месяца по отдельным точкам. Для этого готовят несколько контрольных растворов с различным содержанием фосфора по п. 1.2 и определяют их оптическую плотность.

При ремонте фотоэлектроколориметра градуировочный график строят заново.

1.5. Перед испытанием редуктор, манометры, ниппели и кислородопроводные трубки должны быть обезжирены в соответствии с инструкциями по эксплуатации газового оборудования. Смазка соединительных частей приборов со сжатым кислородом не допускается. При загрязнении их смазочным или другим маслом, оно должно быть тщательно удалено промыванием бензином, а затем спиртом или эфиром.

Бомба, манометр и соединительные кислородопроводные трубки должны подвергаться испытанию гидростатическим давлением не реже одного раза в год, а также при износе, повреждении и после ремонта; при этом бомба испытывается на давление в 10 МПа (100 кгс/см²).

2. Проведение анализа.

2.1. В калориметрическую бомбу наливают 20 см³ дистиллированной воды, устанавливают бомбу в подставку и присоединяют её через редуктор к кислородному баллону.

2.2. В предварительно взвешенный тигель помещают испытуемый продукт, массу которого берут в зависимости от предполагаемого содержания в нём фосфора (см. таблицу 37).

Таблица 37

Содержание фосфора, %	Масса испытуемого продукта, г
До 1	0,40-0,60
От 1 до 2	0,20-0,35
От 2 до 3	0,15-0,20
От 3 до 4	0,10-0,15
От 4 до 5	0,05-0,10
Свыше 5	0,03-0,05

Массу тигля и испытуемого продукта определяют с погрешностью не более 0,0002 г.

2.3. Тигель с испытуемым продуктом устанавливают в кольцо внутри калориметрической бомбы. В испытуемый продукт погружают запальную проволоку, предварительно укрепленную зачищенными концами к токоведущему штифту и кислородопроводной трубке.

Когда запальная проволока не погружается в испытуемый продукт, в тигель добавляют 0,2-0,3 г масла, не содержащего фосфора.

2.4. Крышку бомбы заворачивают рукой и осторожно при помощи регулировочного вентиля наполняют бомбу кислородом до давления 3,5-4 МПа (35-40 кгс/см²), затем закрывают впускной клапан бомбы, клапан баллона, отключают кислородопроводную трубку от бомбы, и закрывают резьбовыми пробками отверстия в крышке бомбы, ведущие к впускному и выпускному клапанам. Наполненную кислородом бомбу погружают в воду для проверки герметичности. При выделении из бомбы пузырьков кислорода её вынимают из воды и добиваются герметичности, после этого дополняют бомбу кислородом и вновь её погружают в воду.

2.5. К наружным клеммам бомбы подключают провода, соединённые с источником тока, и замыкают на 1-2 с цепь электрического тока. При замыкании сгорает запальная проволока и испытуемый продукт. Признаком сгорания продукта служит нагревание корпуса бомбы. Для охлаждения бомбу выдерживают 10 мин в воде, после извлечения бомбы из воды её вытирают, устанавливают в подставку, прикрепленную к столу, и осторожно открывают выпускной клапан таким образом, чтобы давление газа в бомбе упало до атмосферного не раньше, чем через 5 мин. Если после замыкания цепи электрического тока корпус бомбы не нагрелся или после отвинчивания крышки бомбы обнаружено неполное сгорание испытуемого продукта, испытание считают недействительным и его повторяют.

2.6. Раствор из бомбы вместе с тиглем переносят в стакан, тщательно, при помощи промывалки, промывают все внутренние части бомбы дистиллированной водой, собирают все промывные воды (не более 150 см³) в тот же стакан.

2.7. В стакан с содержимым, полученным по п. 2.6, приливают 10 мл азотной кислоты и нагревают до кипения, затем раствор охлаждают до температуры окружающей среды и количественно переносят в колбу вместимостью 250 см³. Если при нагревании в растворе наблюдается осадок, его необходимо отфильтровать через бумажный фильтр, собирая фильтрат в ту же колбу. После фильтрования осадка фильтр промывают дистиллированной водой, а промывные воды присоединяют к фильтрату.

2.8. К полученному раствору в колбе последовательно приливают 20 см³ 0,25%-ного раствора ванадиевокислого аммония и 20 см³ 5%-ного раствора молибденовокислого аммония, каждый раз тщательно, вручную, перемешивая содержимое колбы. Дистиллированной водой объём раствора в колбе доводят до метки, перемешивают и выдерживают 30 мин.

2.9. Затем определяют оптическую плотность раствора по п. 1.3.

В качестве раствора сравнения применяют 150 см³ дистиллированной воды, проведённой через все стадии, указанные в пп. 2.7 и 2.8. Если интенсивность окраски испытуемого раствора превышает показания шкалы фотоэлектроколориметра, то из колбы берут часть раствора и разбавляют его в два-четыре раза.

3. Обработка результатов.

3.1. По полученной оптической плотности испытуемого раствора на градуировочном графике находят содержание фосфора в растворе в мг на 1 см³ раствора.

3.2. Содержание фосфора в испытуемом продукте (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = (C \cdot V \cdot 100) / m,$$

где C – содержание фосфора в 1 см³ испытуемого раствора, определённое по градуировочному графику, мг;

V – объём испытуемого раствора (при колориметрировании разбавленного раствора объём испытуемого раствора умножают на коэффициент разбавления), см³;

m – масса навески испытуемого продукта, мг.

3.3. За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух последовательных определений.

3.4. Допускаемые расхождения между двумя параллельными определениями содержания фосфора не должны превышать значений величин, указанных ниже:

при содержании фосфора: до 0,1% – не более 0,02%; свыше 0,1% до 0,5% – не более 10% относительно величины меньшего результата; свыше 0,5% – не более 5% относительно величины меньшего результата.

Метод определения сульфатной золы (ГОСТ 12417-73)

Настоящий стандарт распространяется на нефтяные масла с присадками, присадки и устанавливает метод определения сульфатной золы.

Сущность метода заключается в выпаривании или сжигании навески испытуемого образца до получения углистого остатка, превращении металлических составляющих присадок в сульфат путем обработки серной кислотой, прокаливании его и доведении до постоянной массы.

Для присадок и масел с присадками, содержащих свинец и ванадий, необходимо проводить предварительную минерализацию влажным способом.

1. Подготовка к испытанию

1.1. В тигли или чашки наливают разбавленную соляную кислоту и кипятят несколько минут, затем ополаскивают дистиллированной водой и 10 мин прокаливают в муфельной печи при 775±25°C. Затем тигель на воздухе охлаждают 5 мин и переносят в эксикатор.

1.2. После охлаждения в эксикаторе в течение 30 мин тигли взвешивают с точностью до 0,0002 г. Прокаливание, охлаждение и взвешивание повторяют до получения расхождения между двумя последовательными взвешиваниями не более 0,0004 г.

1.3. Перед испытанием пробу перемешивают 5 мин в сосуде, заполненном не более чем на ¾ объема, а затем процеживают через металлическую сетку.

Масла, вязкость которых при 50°C более 60 сСт, предварительно нагревают до 50-60°C.

2. Проведение испытания

2.1. В тигель помещают навеску испытуемого продукта, подготовленного по п. 1.3, в количестве, указанном в табл. 38.

Таблица 38

Содержание сульфатной золы, %	Навеска, г	Точность взвешивания, г
От 0,02 до 0,1	20	0,1
Св. 0,1 до 0,5	10	0,05
Св. 0,5 до 2,0	5	0,02
Св. 2,0	1	0,005

При содержании сульфатной золы более 2 % 1 г испытуемого продукта разбавляют 9 г минерального масла.

2.2. Тигель с навеской испытуемого продукта нагревают на плитке до тех пор, пока в тигле не останутся углистый остаток и зола.

Одновременно через холодильник пропускают воду, охлаждая часть тигля, которая расположена над асбестовой пластинкой, предупреждая воспламенение выпариваемого продукта и переливание его через край тигля.

При отсутствии воспламенения выпариваемого продукта и переливания его через край тигля допускается выпаривать продукт без охлаждения. В испытуемый продукт, склонный к пенообразованию, перед нагреванием добавляют 1-2 мл изопропилового спирта. Если этого окажется недостаточно, к маслу прибавляют 10 мл смеси бензола и изопропилового спирта в соотношении 1:1.

2.3. Допускается сжигать навеску испытуемого продукта с применением фитиля из беззольного бумажного фильтра. При сжигании навески с применением фитиля из бумажного беззольного фильтра подготовку, обезвоживание и сжигание до получения углистого остатка проводят по ГОСТ 1461-75.

2.4. Обработка углистого остатка серной кислотой.

2.4.1. Углистый остаток в тигле полностью смачивают, добавляя по каплям концентрированную серную кислоту, и осторожно нагревают на электроплитке до прекращения выделения паров и получения сухого остатка. Затем тигель помещают в муфельную печь, предварительно нагретую до $775 \pm 25^\circ\text{C}$, 1,5-2 ч прокаливают остаток до полного озоления.

2.4.2. После прокаливания окисленного остатка в муфельной печи тигель охлаждают 5 мин на воздухе, затем 30 мин в эксикаторе, после чего взвешивают и доводят до постоянной массы по п. 1.2.

Для масел с присадками и присадок, содержащих цинк, для достижения постоянной массы взвешивание тигля с содержимым необходимо проводить три-четыре раза.

2.4.3. При разногласиях, возникших в оценке качества продукции, и по требованию заказчика применяется двукратная обработка углистого остатка серной кислотой по п. 2.4.4.

2.4.4. Углистый остаток смачивают несколькими каплями концентрированной серной кислоты и осторожно нагревают на электроплитке

до прекращения выделения паров. Затем тигель помещают в муфельную печь, нагретую до $550 \pm 25^\circ\text{C}$, прокаливая до полного озоления остатка. После этого тигель охлаждают до комнатной температуры, добавляют 2-3 капли дистиллированной воды и 5-10 капель разбавленной серной кислоты, смачивая всю золу. Тигель осторожно нагревают на электроплитке до прекращения выделения паров. Далее тигель помещают в муфельную печь, предварительно нагретую до $775 \pm 25^\circ\text{C}$, на 25-30 мин.

Охлаждение и взвешивание прокаленного остатка осуществляют по п. 2.4.2.

2.5. Минерализация нефтяных масел с присадками и присадок, содержащих соединения свинца и ванадия.

2.5.1. В колбу Кьельдаля или стакан берут 2 г испытуемого продукта с точностью 0,002 г и добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты. Колбу накрывают небольшой воронкой (стакан закрывают часовым стеклом), нагревают до кипения, прибавляя каплями азотную кислоту по стенкам колбы (стакана) до появления бурых паров, и продолжают нагревание до кипения, пока не прекратится выделение бурых паров и не начнется выделение белых паров серного ангидрида. Эту операцию продолжают до тех пор, пока окраска раствора не станет светло-желтой. Затем содержимое колбы (стакана) охлаждают и при непрерывном перемешивании прибавляют по каплям 10 %-ный раствор перекиси водорода до удаления следов органического продукта.

2.5.2. Содержимое колбы (стакана) переносят в тигель, предварительно доведенный до постоянной массы, смывая остатки в колбе разбавленной серной кислотой. После полного выпаривания и удаления паров серного ангидрида тигель помещают в муфельную печь, нагретую до температуры $550 \pm 25^\circ\text{C}$, и прокаливают остаток в тигле до полного озоления, далее по п. 2.4.2.!

3. Обработка результатов

3.1. Содержание сульфатной золы (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = ((m_2 - m_1) \cdot 100) / m,$$

где m – навеска испытуемого продукта, г;

m_1 – масса чистого тигля, г;

m_2 – масса тигля с сульфатной золой, г.

3.2. При применении фитиля из беззольного фильтра в формулу вносят поправку на массу золы бумажного фильтра (берется по этикетке на фильтре в граммах).

3.3. За результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений.

Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений не должны превышать величин, указанных в табл. 39.

Таблица 39

Содержание сульфатной золы, %	Допускаемые расхождения
До 1,0	0,04 абс. %
Св. 1,0	4 отн. % от среднего арифметического

4. Обсуждение результатов

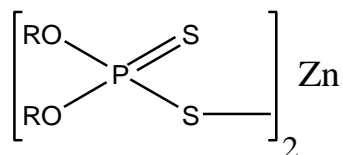
Основным объектом нашего исследования является моторное масло М-10 Г₂ К по ГОСТ 8581-78. Как следует из названия этого масла, по эксплуатационным свойствам оно относится к группе «Г» и предназначено для смазывания высокофорсированных дизельных двигателей типа «Камаз». Поэтому масло М-10 Г₂ К должно обладать высокими антиокислительными, противоизносными, антикоррозионными, моюще-диспергирующими, а также нейтрализующими свойствами. Исходя из этого, для приготовления данного масла нами была подобрана композиция индивидуальных присадок, сочетание которых и должно придать получаемому продукту указанные свойства. Эта композиция состоит из: антиокислительной присадки Lz-1395, среднещелочных детергентов С-150 и Lz-6589 G, беззольного дисперсанта С-5А и антипенной присадки ПМС-200А.

После подбора состава композиции индивидуальных присадок был проведен расчёт необходимого содержания каждого её компонента в получаемом масле. Данный расчёт проводился по показателям щелочное число и содержание цинка (см. экспериментальную часть).

Таким образом, в результате подбора состава композиции и расчёта содержания её компонентов в масле М-10 Г₂ К нами была разработана *независимая рецептура* приготовления данного масла на основе индивидуальных присадок.

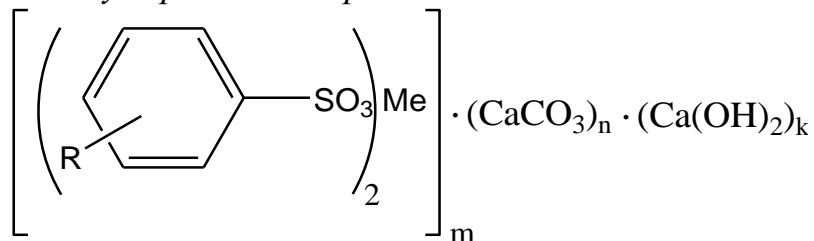
Ниже приведено описание каждого компонента данной композиции.

Диалкилдитиофосфат цинка Lz-1395



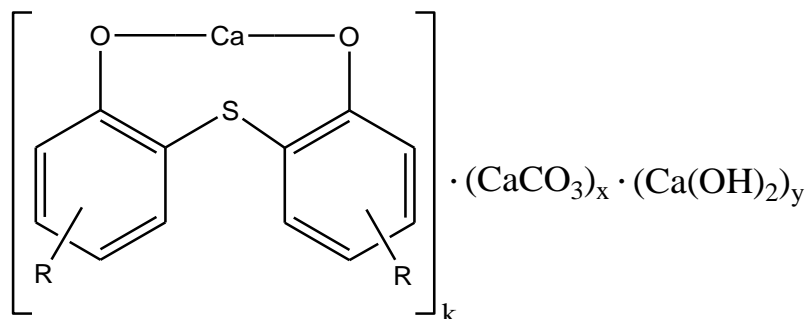
придаёт маслу высокие антиокислительные, антикоррозионные, и противоизносные свойства. *Антиокислительное* действие данной присадки основано на разрушении пероксидов, образующихся в процессе окисления масла, а *противоизносные* свойства ей придаёт наличие серы.

Среднещелочная сульфонатная присадка С-150



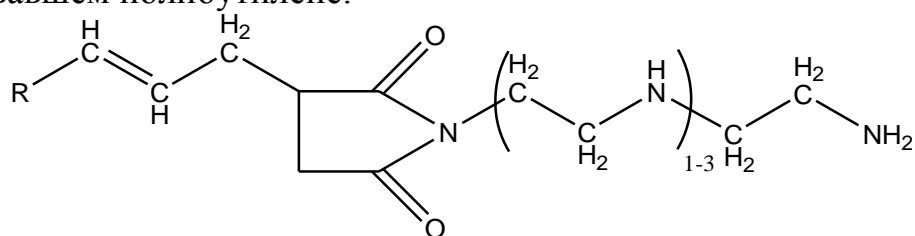
обладает моющими, антикоррозионными и нейтрализующими (за счёт наличия CaCO₃ и Ca(OH)₂) свойствами.

Среднещелочной фенат Lz-6589 G

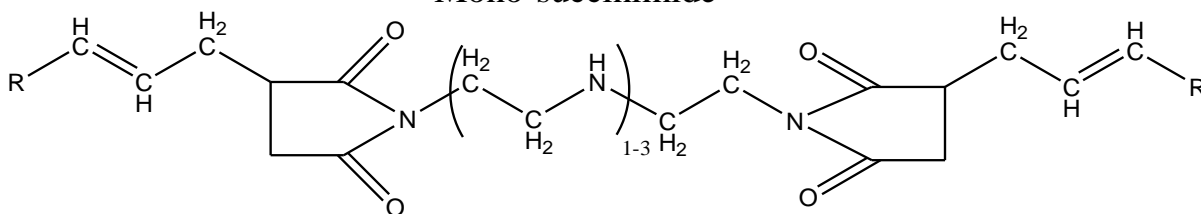


придаёт маслам противоизносные (за счёт наличия серы), моющие, антиокислительные и нейтрализующие свойства.

Сукцинимидная присадка С-5А представляет собой 40-50%-ный раствор смеси 60-40% моно-сукцинимида и 40-60% бис-сукцинимида в масле и непрореагировавшем полибутилène:



Mono-succinimide

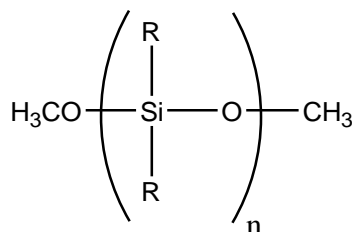


Bis-succinimide

Данная присадка предотвращает образование «низкотемпературных шламов (отложений)» в зонах двигателя с низкими (50-150 °С) температурами (за счёт солубилизации воды, образующейся в масле при работе двигателя). К упомянутым зонам двигателя относятся: картер, масляный фильтр, центрифуга, прорези маслосъёмных поршневых колец.

Кроме того, сукцинимид С-5А эффективно снижает коррозионный износ в двигателе (за счёт солубилизации коррозионно-активных продуктов), а также стабилизирует дисперсии частиц загрязнений в масле. Недостатком С-5А является её меньшая по сравнению с зольными детергентами термическая устойчивость, а также то, что она повышает коррозию медных деталей подшипников (за счёт комплексообразования ионов меди с аминогруппами).

Антипенная присадка ПМС-200А



предотвращает пенообразование в картере при работе двигателя за счёт увеличения поверхностного натяжения масла, что приводит к разрушению пузырьков пены. Данная присадка представляет собой полиметилсилоксан и применяется в маслах различного назначения в концентрации 0,001-0,005 %.

Присадка ПМС-200А, как и все силоксановые полимеры, обладает высокой эффективностью при малых концентрациях, но в то же время имеет ограниченную растворимость в масле и нестабильна в кислой среде.

Эффективность использованной композиции индивидуальных присадок значительно повышают *синергетические эффекты*, которые наблюдаются между отдельными её компонентами. В частности, *средне- и высокощелочные детергенты* (в нашем случае С-150 и Lz-6589 G) проявляют синергизм со способностью *сукцинимидов* (в нашем случае С-5А) предотвращать образование низкотемпературных шламов. Это, во-первых, повышает эффективность действия обоих типов присадок, а во-вторых, позволяет уменьшить содержание в масле металлосодержащих детергентов (С-150 и Lz-6589 G), что, в свою очередь, снижает зольность получаемого масла. Последний фактор имеет большое значение, поскольку зольность масла может приводить к образованию *зольных отложений* в камере сгорания (на клапанах и днище поршня), что, в свою очередь, вызывает прогар выпускных клапанов и абразивный износ.

Другой синергетический эффект проявляется при сочетании беззольных дисперсантов типа сукцинимидов (в нашем случае С-5А) с антиокислителями типа дитиофосфатов (в нашем случае Lz-1395). Это вызывает повышение эффективности действия сукцинимидной присадки и позволяет снизить расход дитиофосфата металла. Последний фактор, во-первых, ещё больше снижает зольность получаемого масла, а во-вторых, уменьшает экологическую опасность применения дитиофосфатов. Дело в том, что эти присадки имеют существенный недостаток: в случае попадания моторного масла в камеру сгорания дитиофосфаты термически разлагаются с образованием соединений фосфора, которые затем попадают в выхлопную систему двигателя. Там эти соединения отравляют *катализаторы дожигания* автомобилей, поскольку являются каталитическими ядами для них. Это приводит к увеличению количества вредных для окружающей среды компонентов (в первую очередь СО) в выхлопных газах из-за недожигания продуктов неполного сгорания топлива.

Таким образом, использование дитиофосфатов в качестве присадок к моторным маслам нежелательно с экологической точки зрения. Однако, несмотря на это, дитиофосфаты продолжают широко использоваться в современных моторных маслах, поскольку эффективной замены им пока не найдено. В связи с этим, уменьшение содержания этих присадок в моторных маслах за счёт синергизма с сукцинимидами имеет важное экологическое значение.

Итак, указанные синергетические эффекты повышают эффективность действия выбранной композиции, а кроме того, снижают себестоимость получения моторного масла за счёт снижения расхода индивидуальных присадок.

Дальнейшее снижение расхода присадок достигается за счёт получения и применения *пакетов присадок*. Данные продукты получают преимущественно методом *карбонатации*, позволяющим сохранить требуемые соотношения индивидуальных присадок и при этом достичь любой щёлочности получаемого пакета (за счёт изменения количеств вводимых в реакцию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CO_2).

Для моторного масла М-10 Г₂ К требуемые соотношения таковы:

1. Товарные сульфонатную (в данном случае С-150) и фенатную (в данном случае Lz-6589 G) присадки необходимо вводить в базовое масло в массовом отношении 1:1.

2. Товарную сукцинимидную присадку (в данном случае С-5А) целесообразно вводить в базовое масло в концентрации 1,5 %.

Следует отметить, что повышение щёлочности пакета присадок повышает его нейтрализующие, антиокислительные и детергентные свойства, поэтому возможность увеличения этого показателя до любого значения с помощью карбонатации имеет большое значение.

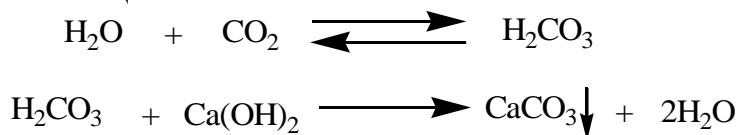
Физико-химические основы процесса карбонатации

Мы предполагаем, что процесс карбонатации, или, иными словами, образования коллоидной системы, протекает следующим образом.

Опираясь на положения *классической коллоидной химии*, можно утверждать, что карбонатация представляет собой ряд последовательных реакций и физико-химических процессов [75, 76].

Вначале два вещества – гидроксид кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) и углекислый газ (CO_2), растворимых в данной среде (вода), образуют третье вещество – карбонат кальция (CaCO_3) – практически в ней не растворимое.

Таким образом, вода в реактор карбонатации загружается для того, чтобы образовался карбонат кальция:



Нерастворимые молекулы CaCO_3 образуют ядро коллоидной частицы (*мицеллы*), которое не растворимо в дисперсионной среде – воде. Образовавшееся ядро коллоидной степени дисперсности является носителем свободной энергии, поэтому на его поверхности идёт адсорбционный процесс.

Согласно правилу «Пескова-Фаянса» на поверхности ядра мицеллы обычно адсорбируются ионы, аналогичные имеющимся в составе ядра мицеллы. Поскольку ядро частицы состоит из CaCO_3 , то такими ионами могут быть Ca^{2+} или CO_3^{2-} , находящиеся в дисперсионной среде.

Согласно тому же правилу «Пескова-Фаянса» из двух видов ионов, находящихся в дисперсионной среде, адсорбируются те, которые находятся в избытке. В процессе карбонатации в избытке всегда имеются ионы Ca^{2+} , поскольку $\text{Ca}(\text{OH})_2$ берётся с избытком, а CO_2 дозируется [60, 77]. Более того, при температурах карбонатации [61] растворимость в воде $\text{Ca}(\text{OH})_2$ выше

(0,128% масс.), чем CO_2 (0,083% масс.). Таким образом, на поверхности ядра коллоидной частицы адсорбируются ионы Ca^{2+} , в результате чего частицы золя получают положительный заряд. Компенсирующие ионы OH^- располагаются в адсорбционном (гельмгольцевском) и диффузионном (гуи-чепменовском) слоях, завершая создание двойного электрического слоя в целом нейтральной мицеллы (рис. 2).

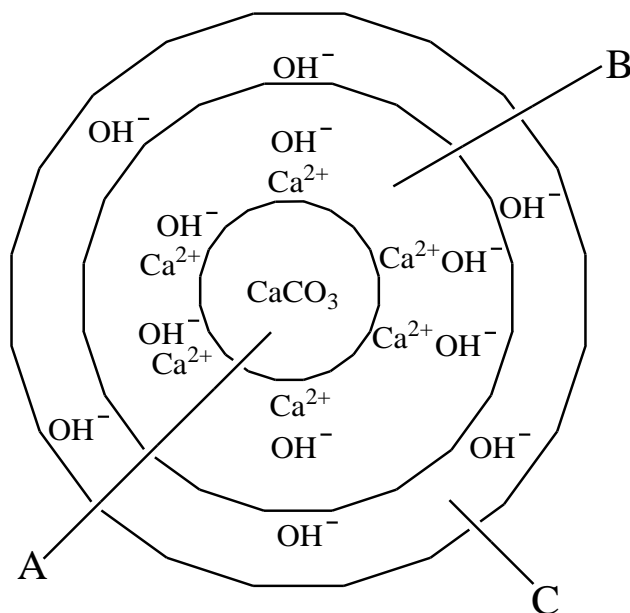


Рис. 2

Здесь А – ядро мицеллы, В – адсорбционный слой, С – диффузионный слой.

Брутто-формула образовавшейся мицеллы такова:



Наличие Ca^{2+} и OH^- в мицеллах высокощелочных кальциевых детергентов было установлено экспериментально по количеству $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащегося в мицелле высокощелочного сульфоната кальция [61], и по щёлочности, обусловленной гидроксидом кальция высокощелочного алкилсалицилата кальция [62], что подтверждает правильность изложенного выше.

Дальнейшая стабилизация мицеллы в минеральном масле происходит за счёт сольватации ионов OH^- диффузионного слоя *полярными поверхностно-активными веществами*, которыми являются индивидуальные присадки, использованные для получения пакета. Не исключено, что сольватации подвергаются и ионы адсорбционного слоя. Лёгкость прохождения сольватации отрицательно-заряженных ионов OH^- обуславливается наличием *частичного положительного заряда* на атомах кальция полярных поверхностно-активных веществ. Окончательно сформированная и стабилизированная в минеральном масле коллоидная частица будет иметь следующее строение: см. рис. 3.

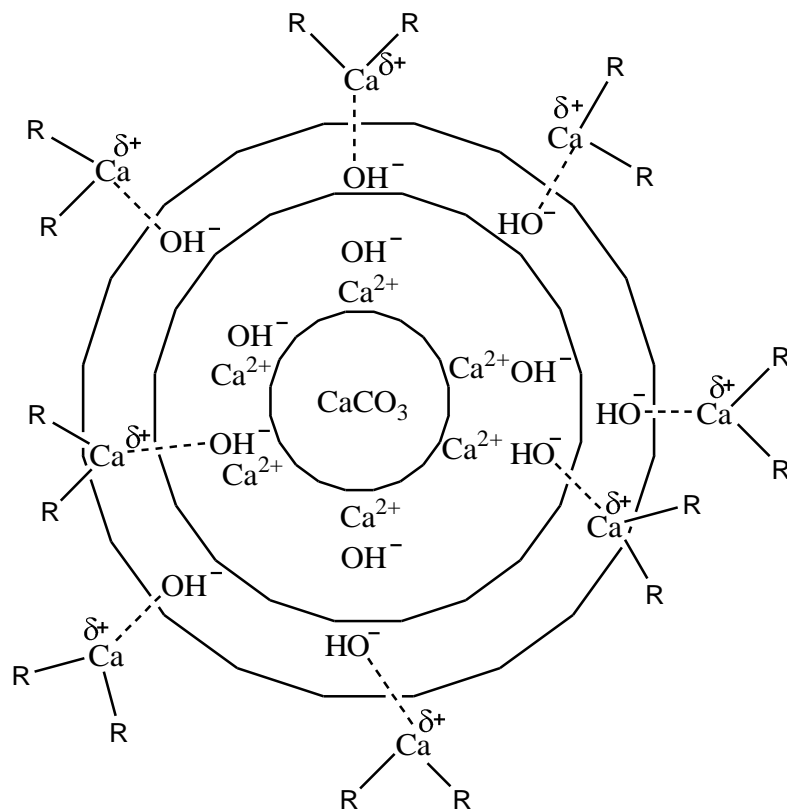


Рис. 3

При получении коллоидной дисперсии карбоната кальция в присутствии не одного, а нескольких поверхностно-активных веществ (активных составляющих присадок или самих присадок) можно ожидать образования мицелл с сольватными оболочками, включающими не одно, а все имеющиеся в реакционной смеси поверхностно-активные вещества – фрагменты присадок или сами присадки.

Предложенный механизм образования и строение коллоидных дисперсий карбоната кальция при получении высокощелочных зольных моющих присадок и пакетов присадок позволяют объяснить наблюдаемый исследователями эффект «перекарбонатации» [58,61] (см. выше), приводящий к падению общей щёлочности получаемых зольных детергентов или пакетов присадок в случае не контролируемой дозировки или подаче избыточного количества углекислого газа в процессе карбонатации [62].

При стехиометрическом соотношении $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CO_2 , а тем более при избытке последнего, в реакцию вступают ионы Ca^{2+} и OH^- диффузионного и адсорбционного слоёв, вследствие чего эти слои разрушаются. Исчезает двойной электрический слой и, как следствие, разрушаются сольватные оболочки. Мицелла разрушается, наступает коагуляция частиц карбоната кальция (ядер) и выпадение их в осадок. Щёлочность присадки, обусловленная карбонатом и гидроксидом кальция, резко падает, доходя до нулевой.

Вода загружается в реактор карбонатации в малом количестве для того, чтобы её было не достаточно для эффективной сольватации мицеллы, изображённой на рис. 2. Это необходимо для того, чтобы данную мицеллу сольватировала не вода, а индивидуальные присадки. Для этого нужно, чтобы мицелла, образовавшаяся в водной фазе, смогла попасть в органическую фазу и там просольватироваться индивидуальными присадками. Эту задачу решает

метанол: его роль как промотора процесса карбонатации состоит в том, что он выступает посредником между водной и органической фазами.

Возникает вопрос: почему мицелла, изображённая на рис. 2 сольватируется именно присадками, а не метанолом?

Дело в том, что в диффузионном слое мицеллы находятся анионы. Для сольватации анионов нужен положительный заряд. А δ^+ на атомах кальция в молекулах присадок больше, чем на атоме водорода ОН-группы молекулы метанола.

Поэтому в данном случае присадки имеют большую сольватирующую способность, чем метанол.

Возможность уменьшения расхода присадок при производстве моторных масел на основе пакетов присадок была экспериментально доказана нами при проведении опытов 1 и 5.

При получении масла М-10 Г₂ К на основе композиции индивидуальных присадок (далее ИП) (опыт 1) суммарное содержание последних в масле составляет 6,265 % масс. (таблица 10). А при получении этого же масла на основе пакета присадок КП-2 (опыт 5) суммарное содержание присадок в масле составило 4,003 % масс. (таблица 23). Таким образом, применение пакета КП-2 позволило уменьшить содержание присадок в товарном масле на 2,262 % масс. (с 6,265 до 4,003 % масс.). Причём *снижение расхода присадок достигается именно за счёт получения и применения пакета, то есть единой коллоидной системы, в состав которой входят молекулы присадок различных типов*. Это доказывается тем, что при получении товарного масла М-10 Г₂ К на основе композиции ИП с суммарным содержанием последних, равным 4,003 % масс. (опыт 6), мы получаем масло, не соответствующее требованиям ГОСТа 8581-78 по показателям щелочное число и содержание активных элементов (таблица 28).

То есть суммарное содержание присадок в масле, равное 4,003 % масс., может обеспечить требования ГОСТа 8581-78 только в случае применения пакета присадок.

Снижение расхода индивидуальных присадок при применении пакетов достигается из-за *усиления синергетических эффектов* между присадками различных типов.

Дело в том, что в товарном масле, приготовленном на основе композиции ИП (случай 1), эти присадки находятся в малых концентрациях, и поэтому взаимодействие между ними происходит, но не с максимальной эффективностью. Из-за этого и синергетические эффекты между присадками различных типов проявляются, но не в полной мере.

А вот при получении пакета (случай 2) мы создаём единую коллоидную систему, в состав которой входят молекулы присадок различных типов. В рамках этой системы молекулы различных присадок находятся в непосредственном соприкосновении друг с другом, благодаря чему взаимодействие между ними происходит гораздо более эффективно, чем в случае 1. Поэтому и синергетические эффекты в случае 2 проявляются намного сильнее, чем в случае 1. Именно это и вызывает уменьшение расхода присадок при приготовлении моторных масел на основе пакетов присадок.

5. ОХРАНА ТРУДА

В соответствии с методикой выполнения данной НИР в экспериментах использовались токсичные и пожароопасные вещества и материалы, стеклянная химическая лабораторная посуда. Кроме того, использовалась электрическая, механическая, и тепловая энергии.

Работа выполнялась в помещении лаборатории № 9 отдела № 16 УкрНИИ НП «МАСМА», площадь пола составляет 24 м^2 , объем лаборатории равен 84 м^3 . В помещении работали 2 человека, таким образом на каждого работающего приходилось по 12 м^2 площади пола и 42 м^3 объема помещения, что соответствует санитарным нормам (СН 245-71).

Экспериментальная часть работы выполнялась с соблюдением требований охраны труда, пожарной и экологической безопасности.

В данном разделе на основании данных аттестации рабочего места экспериментатора разработаны мероприятия, направленные на усовершенствование условий труда, пожарной профилактики и охраны окружающей среды.

5.1. Выявление и анализ вредных и опасных производственных факторов при выполнении НИР. Мероприятия по охране труда.

5.1.1. Воздух рабочей зоны

Получение и исследование функциональных свойств пакетов присадок и моторных масел проводилось в лаборатории лаборатории № 9 отдела № 16 УкрНИИ НП «МАСМА».

В соответствии с ДСН 3.3.6.042-99 в данной лаборатории выполняются работы, которые относятся к категории лёгких 16. В таблице 40 приведены фактические и допустимые значения параметров микроклимата.

Таблица 40

Допустимые уровни параметров микроклимата в лаборатории № 9.

Характер помещения	Категория работ	Период года	Температура, °С		Относительная влажность, %		Скорость движения воздуха, м/с	
			Факт.	Допуст.	Факт.	Допуст.	Факт.	Допуст.
НИЛ	Лёгкая (16)	Холодный	10-15	21-25	56	40-60	0,1	0,1

Из данной таблицы видно, что температура воздуха в помещении лаборатории не соответствует санитарным нормам, что объясняется экономией средств на отопление в холодный период года городскими тепловыми сетями, недостаточным подогревом воздуха в системе приточно-вытяжной вентиляции, и плохой герметизацией окон лаборатории.

Кратность воздухообмена в помещении лаборатории № 9 равна 4 ч^{-1} , что соответствует СНиП 2.04. 05-84.

Скорость движения воздушного потока в прорези полностью открытого вытяжного шкафа была измерена с помощью анемометра крыльчатого В5 (ГОСТ 6376-74) и составляет 0,35 м/с, что соответствует требованиям для веществ 3-го и 4-го классов опасности (не менее 0,3 м/с) и не соответствует требованиям для веществ 1-го и 2-го классов опасности (не менее 0,5 м/с). В данной научно-исследовательской работе использовались вещества только 3-го (метанол) и 4-го (все остальные) классов опасности, поэтому скорость движения воздушного потока, равная 0,35 м/с, является приемлемой.

В лаборатории предусмотрена система центрального водяного отопления для поддержания необходимой температуры и влажности воздуха.

Температура воздуха рабочей зоны контролируется ртутным термометром ТЛ-6 или спиртовым термометром, влажность – психрометром М-34, скорость движения воздуха – анемометром крыльчатым марки В5 (ГОСТ 6376-74).

Помещение лаборатории оборудовано общеобменной приточной и вытяжной механической системами вентиляции и местной вытяжной механической системой вентиляции. Воздухоприёмники представлены вытяжными шкафами. Схема вентиляции: "сверху - вниз".

Для устранения причин неудовлетворительных показателей микроклимата в лаборатории, а именно, недостаточной температуры, необходимо принять следующие меры: повысить температуру теплоносителя в системе центрального водяного отопления (потребовав от городских тепловых сетей, чтобы они давали тепло по нормам) и улучшить герметизацию окон лаборатории.

5.1.2. Освещение

В соответствии со СНиП II-4-79 данная лаборатория по условиям зрительной работы относится к 3-й группе помещений. Выполняемые работы относятся к работам средней точности разряда IVa и проводятся при фиксированном направлении взгляда на рабочую поверхность.

В лаборатории предусмотрено естественное боковое освещение, искусственное комбинированное (в том числе рабочее, аварийное и ремонтное) и совмещённое освещение.

Нормы параметров освещения и фактические значения освещённости рабочего места приведены в таблице 41.

Таблица 41

Санитарные нормы и фактические значения параметров освещённости.

Характеристика зрительной работы	Разряд и подразряд зрительной работы	Освещённость, лк				Естественное освещение КЕО, %	Совмещённое освещение КЕО, %
		Искусственное освещение					
		комбинированное	общее	Фактические значения			
				комбинированное	общее		
Средней точности	IVa	750	300	115	75	1,6	0,95

Как видно из данной таблицы, фактическое значение искусственной освещённости в данной лаборатории составляет 115 лк, что не удовлетворяет требованиям СНиП II-4-79. Причиной этого является наличие ламп, уже отработавших свой ресурс, а также загрязнение рассеивателей нефтепродуктами, с которыми проводится работа в лаборатории.

Для нормализации освещённости предлагается заменить лампы местного освещения, уже отработавшие свой ресурс, и очистить плафоны ламп от нефтепродуктов.

В лаборатории есть одно окно, имеющее размер 1,5×3 метра, что обеспечивает необходимое освещение. При недостатке естественного освещения в вечернее время и при облачной погоде используют искусственное освещение лампами ЛБ-20-4. Местное освещение в вытяжных шкафах обеспечивается светильниками повышенной надёжности против взрыва НОБ-300. Предусмотрено также аварийное освещение, обеспечивающее 5% рабочего освещения. Оно осуществляется лампами ПР-10У типа СМ 13-15. Кроме того, предусмотрено ремонтное освещение с помощью переносных

фонарей, имеющих автономное питание. Напряжение в осветительной сети 220 В.

Цветовая обработка интерьера отвечает СН 181-70. Стены и потолок окрашены в белый цвет, а электрооборудование – в серый. Контроль освещённости проводится один раз в год и после каждого ремонта системы освещения с помощью люксметра Ю-15 (ГОСТ 14841-69) в соответствии с СНиП П-4-79.

5.1.3. Производственный шум и вибрация

Источником шума в данной лаборатории является вентиляционная система и работающие приборы (масляный насос, магнитная и механическая мешалки, водоструйный насос, центрифуга).

Фактическое значения уровня звука, измеренное в лаборатории № 9, составляет 70 дБА, что превышает санитарную норму (равную 50 дБА по ДСН 3.3.6.037-99) на $\Delta L = 20$ дБА.

Поэтому для защиты от шума в лаборатории в соответствии с ГОСТ 12.1.029-80 используются мягкие противозумные вкладыши, вставляемые в уши, а также тампоны из ультратонкого волокна. Данные средства звукопоглощения эффективны при $\Delta L = 5-20$ дБА, поэтому в данной лаборатории применяются именно они.

Контроль уровня шума в лаборатории осуществляется шумомером Ш-71 или универсальным шумо-виброизмерительным комплектом ИШВ-2.

5.1.4. Электробезопасность

Электротравмы могут быть вызваны в результате прикосновения к открытым токоведущим элементам оборудования, которые оказались под напряжением в результате повреждения изоляции (например, вследствие ошибочных действий при проведении ремонтных работ или разрушающего воздействия агрессивных сред).

Согласно ПУЭ-76 по степени опасности поражения людей электрическим током данная лаборатория относится к помещениям 3-й категории (особенно опасные помещения) из-за наличия агрессивной среды, которая оказывает разрушающее воздействие на изоляцию и поверхности оборудования, которые могут проводить электрический ток.

Питание электрооборудования предусмотрено от трёхфазной четырёхпроводной электрической сети переменного тока промышленной частоты напряжением 380/220 В с глухозаземлённой нейтралью.

В соответствии с ГОСТ 12.1.038-82 установлены безопасные значения тока при нормальном и аварийном режимах (таблица 42):

Таблица 42

Безопасные значения тока при нормальном и аварийном режимах.

Нормальный режим	Аварийный режим
$I_{\text{ч}} = 0,3 \text{ мА}$ $U_{\text{пр}} = 2 \text{ В}$	$I_{\text{ч}} = 6 \text{ мА}$ $U_{\text{пр}} = 36 \text{ В}$

При проведении данной НИР использованные электроприборы находились в исправном состоянии. Измерения сопротивления изоляции проводились мегаомметром сопротивления МС-08 два раза в год и после

ремонт, и в это время составляет не менее 0,5 МОм. В качестве *коллективной защиты от поражения электрическим током* в аварийных ситуациях в лаборатории применяется зануление, резиновые коврики, изолирующие подставки, защитные ограждения, спецодежда, резиновые рукавички, используются малые напряжения (42 В и менее), применяется двойная изоляция (в выключателях, розетках, переносных электроинструментах). Сопротивление петли фаза-ноль контролируется прибором ИПЗ-2М один раз в пять лет.

5.2. Безопасность проведения экспериментов

Одним из наиболее опасных факторов при проведении экспериментов данной НИР является использование вредных веществ, обращение с которыми требует специальных знаний и практических навыков. Из использованных нами веществ к таким относятся метанол и бензин.

Метанол в лаборатории хранится в отдельном металлическом ящике красного цвета с надписью «Метанол». Дно этого ящика выложено асбестовой прокладкой. Ящик запирается на ключ, который хранится у заведующего лабораторией.

Применение метанола в лабораторной практике допускается только в тех случаях, когда он не может быть заменён другими, менее токсичными веществами. Работают с ним можно только в вытяжных шкафах, а наливают в ёмкости *сифонами*, заряженными вакуумом, или самотёком. Использовать сифоны с засасыванием ртом запрещается.

При разливе метанола сразу же засыпают залитое место песком или опилками, затем пропитанный метанолом песок или опилки удаляют, а залитый участок промывают большим количеством воды.

Освободившуюся из-под метилового спирта тару немедленно дважды промывают водой. При попадании метанола на кожу его немедленно смывают струёй воды.

При работе с *бензином* следует помнить, что он является легковоспламеняющейся жидкостью и образует взрывоопасные смеси с воздухом (нижний предел взрываемости – 1,1%).

Кроме того, источником опасности является *вакуумная система* (которая использовалась нами для отгонки бензина и водно-метанольной смеси из реакционной смеси), потому что её применение связано с возможностью взрыва стеклянной посуды в случае перегрева или удара при неосторожном обращении с ней.

Электронагревательные приборы, использовавшиеся при проведении данной НИР, представляют опасность ожога, поражения электрическим током и возникновения пожара. Особенной осторожности требует применение газовых горелок. В лаборатории № 9 запрещается пользоваться открытым огнём.

Порядок хранения взрывчатых и горючих веществ в лаборатории.

Все ЛВЖ хранятся в огнеупорном металлическом ящике красного цвета с надписью «ЛВЖ». Дно этого ящика выложено асбестовой подкладкой. На смену выписывается не более 2-х литров ЛВЖ на человека.

Взрывчатые вещества в данной лаборатории не используются.

Приёмы и порядок нагрева.

Нагревание ЛВЖ осуществляется медленно, только в круглодонных колбах и только с помощью водяных или масляных бань. При этом прибор обязательно должен быть снабжен обратным холодильником. Кроме того, нагревание проводится только в вытяжном шкафу и при отсутствии открытого огня.

Безопасность использования стеклянной посуды

Все работы со стеклянной посудой проводятся с особой осторожностью. Марка стекла соответствует характеру выполняемой работы. Использование для проведения экспериментов стеклянной посуды с трещинами и повреждениями не допускается.

Для защиты работающих в лаборатории от осколков при возможном взрыве посуды, находящейся под вакуумом, её оборачивают тканью или ставят защитный металлический экран. При работе с вакуумными системами обязательно использование защитной маски или очков из оргстекла. При этом створки вытяжного шкафа открывают не более, чем на 1/3. При проведении работ с вакуумом не допускается перегревание посуды.

Нагревание веществ осуществляется только в круглодонных колбах.

После окончания экспериментов лабораторную посуду моют, причём делают это только те исследователи, которые и проводили эксперименты, поскольку только эти люди знают, какие вещества использовались, и какие свойства у этих веществ.

В процессе выполнения работы была проведена *аттестация рабочего места исследователя*, результаты которой сведены в таблицу 43.

Таблица 43

*Карта условий труда на рабочем месте исследователя лаборатории № 9
отдела № 16 УкрНИИ НП «МАСМА».*

№ п/п	Факторы производственной среды		Норматив ПДК, ПДУ	Фактическое значения	Степень вредности X, бал	Продолжитель ность влияния за смену. Т	Вредность фактическая X.факт, бал
1	Вредные химические вещества, мг/м³						
	III класс опасности			Экспресс-Оценка			
	Метанол		5,0		1	0,1	0,1
	CH₂Cl₂		5,0		1	0,2	0,2
	IV класс опасности						
	Бензин		100		1	0,1	0,1
	Присадки	Lz-1395	—		1	0,4	0,4
		C-150	—		1	0,4	0,4
		Lz-6589 G	—		1	0,4	0,4
		C-5A	—		1	0,4	0,4
		ПМС-200A	—		1	0,4	0,4
	Базовое масло SAE-30		300		1	0,4	0,4
2	Шум, дБА		50	70	1	0,2	0,2
3	Микроклимат в помещении:						
	Температура воздуха, °С		21-25	10-15	2	1,0	2
	Скорость движения воздуха, м/с		0,1	0,1	—	1,0	—
	Относительная влажность воздуха, %		40-60	56	—	1,0	—
4	Освещённость, лк		300	115	2	0,5	1,0
Сумма значений факторов производственной среды $\sum X_{\text{факт}}$.							6,0

Из таблицы 43 видно, что условия труда на рабочем месте экспериментатора вредные, рабочее место подлежит рационализации. В соответствующих параграфах изложены наши предложения по усовершенствованию условий труда.

В соответствии с «Порядком проведения аттестации рабочих мест по условиям труда», постановления КМУ от 1.08.92 № 442, работнику, который работает на данном рабочем месте, предлагается подтвердить льготы и компенсации за счёт научно-исследовательского института в соответствии со статьёй 13 закона Украины «Про пенсионное обеспечение» по списку № 1.

Мероприятия:

1. К работе в лаборатории допускаются лица, достигшие 18-летнего возраста, которые прошли вводный и первичный инструктаж на рабочем месте по охране труда и пожарной безопасности, профессиональное обучение и прошли медицинский осмотр. Минимальное количество работающих в лаборатории составляет не менее двух человек в ночное время и при выполнении опасных работ.

2. С целью предотвращения травм и отравлений химическими веществами предусмотрены следующие мероприятия:

- все ёмкости и упаковки с реактивами снабжены этикетками с разборчивыми надписями и хранятся в специально оборудованных, хорошо вентилированных сухих помещениях на постоянных местах;
- отходы используемых химических реактивов сливаются в специально отведённые ёмкости;
- запасы реактивов хранятся в специально оборудованных, хорошо вентилируемых сухих помещениях в строгом соответствии с инструкциями;
- работы проводятся с применением стеклянной посуды, не имеющей дефектов.

В помещении лаборатории на видном месте находится укомплектованная медицинская аптечка для оказания первой медицинской помощи.

5.3. Пожарная безопасность.

В таблице 44 приведены показатели пожаро- и взрывоопасности веществ и материалов, использованных при выполнении данной НИР.

Причинами пожаров в помещении лаборатории могут быть:

- 1.) повреждения электропроводки (например, вследствие ошибочных действий при проведении ремонтных работ или разрушающего воздействия агрессивных сред);
- 2.) перегрузки электрооборудования (мера защиты – защитное отключение);
- 3.) несоблюдение правил пожарной безопасности при работе с электронагревательными приборами (например, работа с ЛВЖ или их хранение в непосредственной близости от нагревательных элементов);
- 4.) неисправность газовой сети (мера защиты – регулярный контроль содержания природного газа в воздухе лаборатории прибором «Рутик»);
- 5.) прямой удар молнии в здание (защитная мера – антенный громоотвод, установленный над зданием УКРНИИ НП «МАСМА»);

б.) занос высоких потенциалов молнии в здание (защитные меры не предусмотрены, поскольку в Киевской области средняя грозовая деятельность < 20 ч/год).

Вытяжной шкаф обеспечен коммуникациями для подведения холодной воды, выключателями светильников и электрических розеток, которые размещены вне вытяжного шкафа, исполнение светильников в вытяжном шкафу – взрывозащищённое. Перед началом работы проверялась исправность электрооборудования и электропроводки.

В лаборатории № 9 для тушения пожаров предусмотрены:

огнетушитель углекислотный ОУ-5; асбестовое одеяло; пенообразователь ПО-6К; песок; Пирант-АН; порошковые огнетушители с составами СБ, ПСБ, ПСБ-3, СЖБ, «3,5»; тонкораспылённая вода; химическая, воздушно-механическая, высокократная пена; газовые огнетушители.

В лаборатории установлены: телефон, пожарная сигнализация с термодатчиком ПКП, внутренний пожарный кран с расходом воды 2,5 л/с. Помещение данной лаборатории по ОНТП 24-86 относится к категории В. Класс помещения и внешних установок по ПЭУ – У-1-01.

Категория объекта и тип зоны молниезащиты по СН-305-77 – II Б.

Таблица 44

Показатели пожаро- и взрывоопасности веществ и материалов.

Классификация по пожаро- и взрывоопасности и устройству молниезащиты.

Вещества, химический состав, формула	Агрегатное состояние при норм. условиях	Горючесть, воспламеняемость	Показатели пожаро- и взрывоопасности			Пределы воспламенения		Взрывоопасные смеси с воздухом		Средства пожаротушения
			Температура вспышки, °С	Температура воспламен., °С	Температура самовоспламенения, °С	% объёмных	°С	Категория	Группа	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

Бензин	Жидк.	ЛВЖ	-17		350	1,1-6,3		IA	T2	Огнетушитель и типов ОХП-10 и ОУ-5
Метанол, CH ₃ OH	Жидк.	ЛВЖ	8	3	464	6,7-3 6,5	-	IA	T2	
Lz-1395, диалкилди тиофосфат цинка	Жидк.	Трудново сплам. жидкость	165	219	274	-	-	-		Тонкораспылён. вода, химич., воздушно-механич., высокократн пена и порошковые составы
C-150	Жидк.	Трудново сплам. жидкость	180	200	220	-	-	-	-	Углекислый газ, состав СБ, пар
Lz-6589 G	Жидк.	Горючая жидкость	162	187	342	-	156 - 208	-	-	Порошок ПСБ-3, Пирант-АН, пенообразователь ПО-6К, распылен. вода
C-5A	Жидк.	Горючая жидкость	160							Пена, порошки ПСБ и ПСБ-3, СО ₂
Базовое масло SAE-30	Жидк.	Трудново сплам. жидкость	165		380	-	-	-	-	Распы-ленная вода, пена, СО ₂ , состав СЖБ, состав «3,5», пар
Текстолит	Твёрд.	горючий	-	358	500	-	-	-	-	Огнетушитель типа ОХП-10, вода
Гетинакс	Твёрд.	горючий	-	285	480	-	-	-	-	

Резина	Твёрд.	горючий	-	220	>225	-	-	-	-	Огнетушитель и порошковый типа ОП-1 и углекислотный ОУ-5
Дерево	Твёрд.	горючий	-	255	399	-	-	-	-	Огнетушитель типа ОХП-10, вода

6. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Технико-экономическое обоснование темы.

Одним из наиболее интенсивно развивающихся в последние годы направлений в нефтехимии является синтез и исследование комплексных полифункциональных присадок, иначе называемых *пакетами присадок*. Экономическая важность данного направления заключается в возможности снижения себестоимости производства моторных масел за счёт снижения расхода индивидуальных присадок при использовании пакетов присадок.

В УкрНИИ НП «МАСМА» нами с целью экспериментального подтверждения снижения расхода индивидуальных присадок были разработаны и изучены пакеты КП-1 и КП-2 для получения автомобильного масла М-10 Г₂ К.

2. Расчёт себестоимости проведения НИР.

Будучи важным экономическим показателем, себестоимость выполнения НИР отображает уровень материальных и трудовых затрат, а ее планирование обеспечивает получение необходимых результатов при наименьших затратах. Расширенный расчет себестоимости НИР проводится по таким статьям:

- стоимость реактивов и материалов, которые используются при выполнении НИР;
- стоимость энергии, потребленной при выполнении НИР;
- стоимость проведения анализов полученных нами образцов масла М-10 Г₂ К;
- заработная плата исполнителей НИР с начислениями органам социального страхования;
- затраты на приборы и оборудование для выполнения НИР;
- накладные затраты.

Стоимость реактивов и материалов, которые используются при выполнении НИР.

При расчете стоимости реактивов и материалов нужно учитывать их количество и преysкурантную цену с учетом транспортно-заготовительных затрат, величина которых определяется типом и упаковкой материалов, которые используются и реактивов и составляет 25% преysкурантной стоимости. Результаты расчетов сведены в таблицу.

Таблица 45

Расчет стоимости материалов и реактивов.

Наименование	Стандарт или ТУ	Единиц а	Колич ество	Цена, грн	Сумма, грн.
Материалы					
Вата мед.	ГОСТ 5556-81	уп	1.00	2.70	2.70

Наименование		Стандарт или ТУ	Единица	Количество	Цена, грн	Сумма, грн.
Реактивы						
Гидроксид кальция		ТУ 6-18-75-75	кг	1,00	3,7	3,7
Углекислый газ		ГОСТ 8050-76	л	1	1,9	1,9
Бензин		ГОСТ 443-56	л	2	3,65	7,3
Базовое масло SAE-30		ТУ 38. 1011270-89	л	2	3,1	6,2
Метанол		ГОСТ 2222-70	л	1	13,50	13,50
Индивид. присадки	Lz-1395	–	л	1	9,8	9,8
	НСК	ТУ 38. 401539-86	л	1	3,5	3,5
	Lz-6589 G	–	л	1	4,8	4,8
	C-5A	ТУ 38 101146-77	л	1	5,8	5,8
	C-150	ТУ 38 101685-84	л	1	4,5	4,5
	ПМС-200А	ОСТ 6-02-20-79	л	1	25,3	25,3
Сумма						89
Неучтенные материалы и реактивы 10%						8,9
Всего						97,9

Стоимость энергии, потребленной при выполнении НИР.

Энергетические затраты на НИР включают в себя затрату электроэнергии, воды, сжатого воздуха и газов, сжиженных газов, холода и т.п. Стоимость 1кВт электроэнергии составляет 0,15 гривен.

Фактическая затрата электроэнергии определяется по формуле

$$E = C_E \sum_{i=1}^n M_i \cdot T_i$$

где

C_i - стоимость единицы потребленной энергии,;

T_i - фактическое время работы i-го токоприемника,;

M_i - мощность i-го токоприемника,;

n - количество токоприемников.

Таблица 46

Расчет стоимости энергозатрат при выполнении НИР

Наименование оборудования	Количество	Мощность, кВт	Стоимость, грн/кВт час	Время работы, час	Сумма, грн
Плитка электр.	1	1	0,15	3	0,45
Центрифуга	1	10	0,15	1	1,5
Сушильный шкаф	1	2	0,15	2,61	0,783
Светильник	1	0,04	0,15	3	0,018
Весы	1	0,06	0,15	1,2	0,0108

Вытяжной шкаф	1	0,5	0,15	3	0,225
Сумма					2,9868
<i>Неучтенное оборудование 10%</i>					0,2987
Итого					3,2855

Таблица 47

Стоимость израсходованной воды (с учетом выбросов в канализацию)

Стоимость одного кубометра воды равна 1,60 грн.

№	Использование воды	Расход, м ³ /ч	Количество часов	Сумма, грн
1	Мытье лабор. посуды	0,15	3	0,45
2	Водоструйный насос	0,25	0,4	0,1
3	Сумма			0,55
4	<i>Неучтённые затраты -10%</i>			0,055
5	Всего			0,605

Суммарные затраты энергии и воды: $3,2855 + 0,605 = 3,8905$ грн $\approx 3,89$ грн.

Заработная плата исполнителей НИР с начислениями органам социального страхования.

В связи с использованием в данной работе отдельных результатов прежде проведенных работ (анализ литературы, отработка методик расчёта рецептур пакетов присадок) целесообразно при расчете заработной платы по НИР учитывать полные затраты труда, поскольку зарплата с начислениями обычно имеет большой удельный вес в себестоимости НИР.

Относительно условий лаборатории № 9 отдела № 16 УкрНИИ НП «МАСМА» научно-исследовательскую работу в ней обычно проводит группа, которая имеет квалификационный состав, указанный в таблице.

Таблица 48

Квалификационный состав научно-исследовательской группы, которая проводит НИР.

Должность	Работа, которая выполняется	Месячный оклад, грн.
Старший научный сотрудник	Консультирование, ознакомление с патентной информацией, разработка методик исследования, анализ и обобщения результатов, составление отчета.	1002
Инженер	Подбор литературы, обзор литературы,	476

	подготовка приборов и реактивов к работе, проведению исследований, анализ результатов, оформление отчета.	
Лаборант	Приобретение материалов и реактивов, подготовка установок и приборов к работе.	400

Наиболее характерными этапами при выполнении НИР являются:

Подготовительный: обработка патентной и журнальной информации, составление плана работы и выбор методик исследований.

Организационный: приобретение материалов и реактивов, оформление заказов на приборы и оборудование, наработку (очистку) индивидуальных присадок, испытание методик расчёта рецептур пакетов.

Экспериментальный: проведение теоретических и экспериментальных исследований, анализ результатов, разработка гипотез.

Заключительный: уточнение методик расчётов рецептур и синтезов пакетов, обобщение результатов, оформление отчета.

Данные по трудоемкости этапов НИР и загрузке исполнителей сводят в таблицу.

Таблица 49

Расчет трудоемкости этапов НИР и загрузки исполнителей.

№	Этап	Трудоемкость, чел/сут.			
		СНС	Инженер	Лаборант	Трудоемкость этапа
1	Подготовительный	4	34	-	38
2	Организационный	-	16	28	44
3	Экспериментальный	4	32	28	64
4	Заключительный	15	20	-	35
5	Всего	23	102	56	181

Дневную заработную плату исполнителей определяют исходя из месячных окладов и среднемесячного количества рабочих дней (21,1 при пятидневной рабочей неделе). Начисление органам социального страхования для работников высшей школы и научных учреждений представляют % от суммы основной и дополнительной зарплаты. Дополнительная зарплата представляет 10-15% от основной заработной платы.

Данные по расчету фонда заработной платы сводят в таблицу.

Таблица 50

Расчет фонда заработной платы исполнителей НИР

№	Исполнитель	Дневная зарплата, грн	Количество отработанных дней	Зарплата		Фонд заработной платы, грн
				Основная	Дополнительная	

1.	СНС	47,49	23	1092,27	109,23	1201,5
2.	Инженер	22,56	102	2301,12	230,11	2531,23
3.	Лаборант	18,96	56	1061,76	106,18	1167,94
4.	<i>Сумма</i>					4900,67
5.	Налог на прибыль физических лиц					614,79
6.	Всего					5515,46

Затраты на приборы и оборудование, которые используются при выполнении НИР.

Стоимость приборов и оборудования долгодействующего использования учитывается в этой статье в виде амортизационных отчислений. При расчете амортизационных отчислений берем фактический срок использования оборудования в процессе выполнения НИР, что составляет 4 месяца. Средства работы разового пользования или стоимость меньше, чем 50 грн за единицу (химическая посуда и т.п.) учитывают по их заготовительной стоимости.

Данные по расчету затрат на приборы и оборудование для выполнения НИР приведенные в таблицы.

Таблица 51

Затраты на оборудование, которые используется при выполнении НИР

Название оборудования	<i>Количество единиц</i>	<i>Стоимость за единицу, грн</i>	<i>Общая стоимость, грн</i>	<i>Норма амортизации, %</i>	<i>Годовая сумма амортизаций-их отчислений, грн</i>
1	2	3	4	5	6
<u>Лабораторное оборудование</u>					
Стол лабораторный	2	2045.00	4090.00	3 %	122.70
Стол письменный	2	476.00	952.00	100 %	952.00
Стул	4	150.00	600.00	100 %	600.00
Вытяжной шкаф	1	12250.00	12250.00	10 %	1225.00
Сушильный шкаф	1	2040.00	2040.00	10 %	204.00
Шкаф для реактивов	2	1480.00	2960.00	8 %	236.80
Сумма амортизационных отчислений, грн.					3340,5
<u>Приборы</u>					

Вакуумный насос	1	500.00	500.00	15%	75.00
Электроплитка	3	93.50	280.50	100%	280.50
Весы технические	1	137.50	137.50	100%	137.50
Штатив	6	45.00	270.00	100%	270.00
Баня масляная	3	10.00	30.00	100%	30.00
Сумма амортизационных отчислений, грн					793
Сумма амортизационных отчислений за двумя статьями, грн.					4133,5
Неучтенное оборудование 5% от суммы					206,68
Всего (за год)					4340,18
Всего с учетом долгосрочности НИР (4 месяца)					1446,73
<u>Лабораторная посуда</u>					
1	2	3	4	5	6
Колба КГУ-3 с тремя горловинами со шлифом 29/14 на 1000 мл	1	202,73	202,73	100%	202,73
Цилиндр измерительный на 25 мл	5	3.30	16.50	100%	16.50
Цилиндр измерительный на 50 мл	2	3.60	7.20	100%	7.20
Термометр лабораторный ТЛ-2 0+250	3	99.00	297.00	100%	297.00
Стакан высокий с носиком и градуировкой на 100 мл	3	5.10	15.30	100%	15.30
Стакан низкий с носиком и градуировкой на 50 мл	2	5.00	10.00	100%	10.00
Цилиндр измерительный на 500 мл	1	20.50	20.50	100%	20.50
Воронка лабораторная d = 36-50 мм	5	0.50	2.50	100%	2.50

Воронка делительная ВД-3 (грушеподобная) на 500 мл	2	87.17	174.34	100%	174.34
Пробка стеклянная 29/32	10	6.05	60.50	100%	60.50
Насос водоструйный	2	30.00	60.00	100%	60.00
Пипетка мерная с градуировкой на 1 мл	5	4.58	22.90	100%	22.90
Пипетка мерная с градуировкой на 5 мл	5	3.96	19.80	100%	19.80
Холодильник ХПТ-1 (с прямой трубкой, вик 1) 200-14/23- 14/23	2	28,70	57.40	100%	57.40
Сумма амортизационных отчислений, грн.					966,67
<i>Неучтенная лабораторная посуда 10%</i>					96,667
Всего					1063,34
Всего с учетом долгосрочности НИР(4 месяца)					354,45
Итого					5141,68

Накладные затраты

Накладные затраты по теме, которые содержат заработное жалование административного и хозяйственного персонала, затраты на охрану труда, ремонт, отопление, освещение, уборка производственных помещений и других работ, общих для тех, что выполняются в УкрНИИ НП «МАСМА» рассчитывают в размере 10% относительно основной зарплаты.

Итак, накладные затраты при выполнении данной НИР равны 4984 грн*0,1 = 498,4 грн.

Определение стоимости проведения анализов

Таблица 52

Физико-химический анализ моторного масла М-10 Г₂ К по ГОСТ 8581-78

№ п/п	Показатель	Стои- мость определе- ния, грн	Метод испытания
1	Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	40,50	По ГОСТ 33-82
2	Индекс вязкости	70,30	По ГОСТ 25371-82
3	Массовая доля механических примесей, %	175,141	По ГОСТ 6370-83 с дополнением по п. 4.2

			настоящего стандарта
4	Массовая доля воды, %	64,81	Следы
5	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С	57,76	По ГОСТ 4333-87
6	Температура застывания, °С	183,00	По ГОСТ 20287-74
7	Щелочное число, мг КОН на 1 г масла	134,33	По ГОСТ 11362-76
8	Зольность сульфатная, %	213,91	По ГОСТ 12417-73
9	Плотность при 20 °С, г/см ³	13,49	По ГОСТ 3900-47
10	Массовая доля активных элементов, %: кальция и цинка фосфора	188,07 212,81	По ГОСТ 9436-63 или ГОСТ 13538-68 По ГОСТ 9827-75, с дополнением по п. 4.4 настоящего стандарта
11	Σ	1354,121	—

Итак, стоимость проведения анализа одного опытного образца моторного масла М-10 Г₂ К составляет 1354,121 грн. В ходе проведения нашей научно-исследовательской работы было получено и проанализировано 4 опытных образца масла М-10 Г₂ К. Значит, *себестоимость проведения аналитической части* нашей работы составила $C_a = 1354,121 \text{ грн} \cdot 4 = 5416,484 \text{ грн} \approx 5416,49 \text{ грн}$.

Таблица 53
Сведенная калькуляция стоимости НИР

<i>Статьи затраты</i>	<i>Сумма, грн.</i>	<i>Процент от суммы</i>
Материалы и реактивы	97,9	0,59
Анализ опытных образцов	5416,49	32,48
Зарплата с начислениями	5515,46	33,08
Энергия и расход воды	3,89	0,02
Оборудование	5141,68	30,84
Накладные затраты	498,4	2,99
Всего	16673,82	100

Итак, себестоимость проведения данной НИР составляет 16673,82 грн.

3. Определение себестоимости проведения экспериментов

Получение моторного масла М-10 Г₂ К на основе композиции индивидуальных присадок (опыт 1)

В ходе проведения опыта 1 нами было получено 100 г масла М-10 Г₂ К.

Таблица 54
Расход компонентов на производство 500 г масла

<i>№ п/п</i>	<i>Компонент</i>		<i>Цена, грн/г</i>	<i>W, % масс.</i>	<i>M, г</i>	<i>C, грн</i>
1	Присадки	Lz-1395	0,0098	0,56	2,8	0,0274
2		C-150	0,0045	2,1	10,5	0,0473

3		Lz-6589 G	0,0048	2,1	10,5	0,0504
4		C-5A	0,0058	1,5	7,5	0,0435
5		ПМС-200А	0,0253	0,005	0,025	0,0006
6	<i>Всего присадок</i>		–	6,265	31,325	0,1692
7	Базовое масло SAE-30		0,0031	93,735	468,675	1,453
8	Σ		–	100	500	1,6222
9	Неучтённые компоненты – 10 %					0,1622
10	Итого					1,7844

Здесь W – содержание компонента в масле, М – загрузка компонента в масло, С – стоимость загружаемого количества компонента. Расчёт W и М приведён в экспериментальной части, С рассчитывается так: С = Цена*М.

Пример расчёта для присадки Lz-1395:

$$C = 0,0098 \text{ грн/г} * 2,8 \text{ г} = 0,0274 \text{ грн.}$$

Таблица 55

Расчет стоимости энергозатрат на производство 500 г масла М-10 Г₂ К на основе индивидуальных присадок

<i>Название оборудования</i>	<i>Количество</i>	<i>Мощность, кВт</i>	<i>Стоимость, грн/кВт ч.</i>	<i>Время работы, ч.</i>	<i>Сумма, грн.</i>
Плитка электр.	1	1	0,15	0,5	0,075
Механич. мешалка	1	0,50	0,15	0,5	0,0375
Сушильный шкаф	1	2	0,15	0,25	0,075
Светильник	1	0,04	0,15	0,5	0,003
Весы	1	0,06	0,15	0,2	0,0018
Вытяжной шкаф	1	0,5	0,15	0,5	0,0375
Сумма					0,2298
Неучтённое оборудование – 10%					0,02298
Всего					0,2528

Итак, себестоимость производства 500 г масла М-10 Г₂ К на основе композиции индивидуальных присадок равна С₁ = 1,7844 грн + 0,2528 грн = 2,0372 грн.

Получение комплексной присадки КП-1(опыт 2)

В ходе проведения опыта 2 нами было получено 100 г пакета присадок КП-1.

Таблица 56

Расход компонентов на получение 100 г пакета КП-1

<i>№</i>	<i>Компонент</i>	<i>Цена,</i>	<i>W, %</i>	<i>М, г</i>	<i>С, грн</i>
----------	------------------	--------------	-------------	-------------	---------------

<i>n/n</i>		<i>грн/г</i>	<i>масс.</i>		
1	Присадки	Lz-1395	0,0098	9,91	0,0971
2		НСК	0,0035	26,2	0,0917
3		Lz-6589 G	0,0048	37,28	0,1789
4		C-5A	0,0058	26,61	0,1543
6	<i>Всего присадок</i>		–	<i>100</i>	<i>0,522</i>
7	Гидроксид кальция		0,0037	–	11
8	Углекислый газ		0,0019	–	3,38
9	Σ		–	100	0,5691
10	Неучтённые компоненты – 10 %				0,0569
11	Итого				0,626

Таблица 57

Расчет стоимости энергозатрат на получение 100 г пакета КП-1.

<i>Название оборудования</i>	<i>Количество</i>	<i>Мощность, кВт</i>	<i>Стоимость, грн/кВт ч.</i>	<i>Время работы, ч.</i>	<i>Сумма, грн.</i>
Плитка электрич.	1	0,5	0,15	0,35	0,02625
Механич. мешалка	1	0,50	0,15	0,35	0,02625
Сушильный шкаф	1	2	0,15	0,25	0,075
Светильник	1	0,04	0,15	0,35	0,0021
Весы	1	0,06	0,15	0,2	0,0018
Вытяжной шкаф	1	0,5	0,15	0,35	0,02625
Центрифуга	1	10	0,15	0,5	0,75
Сумма					0,9077
Неучтённое оборудование – 10%					0,09077
Всего					0,9985

Итак, себестоимость производства 100 г пакета присадок КП-1 равна $C_2 = 0,626 \text{ грн} + 0,9985 \text{ грн} = 1,6245 \text{ грн}$.

Поскольку себестоимость получения 100 г КП-1 равна 1,6245 грн, то цена данной присадки будет равна $(1,6245 \text{ грн}/100 \text{ г}) = 0,016245 \text{ грн/г} \approx 0,0162 \text{ грн/г}$.

Получение моторного масла М-10 Г₂ К на основе комплексной присадки КП-1 (опыт 3).

Таблица 58

Расход компонентов на производство 500 г масла М-10 Г₂ К на основе пакета КП-1

№ n/n	Компонент		Цена, грн/г	W, % масс.	M, г	C, грн
1	Присадки	КП-1	0,0162	5,75	28,75	0,4658
2		ПМС-200А	0,0253	0,003	0,015	0,0004
3	Всего присадок		–	5,753	28,765	0,4662
4	Базовое масло SAE-30		0,0031	94,247	471,235	1,4608
5	Σ		–	100	500	1,927
6	Неучтённые компоненты – 10 %					0,1927
7	Итого					2,1197

Таблица 59

*Расчет стоимости энергозатрат на производство 500 г масла М-10
Г₂ К на основе пакета КП-1*

Название оборудования	Количес тво	Мощность, кВт	Стоимость, грн/кВт ч.	Время работы, ч.	Сумма, грн.
Плитка электрич.	1	1	0,15	0,5	0,075
Механич. мешалка	1	0,50	0,15	0,5	0,0375
Сушильный шкаф	1	2	0,15	0,25	0,075
Светильник	1	0,04	0,15	0,5	0,003
Весы	1	0,06	0,15	0,1	0,0009
Вытяжной шкаф	1	0,5	0,15	0,5	0,0375
Сумма					0,2289
Неучтённое оборудование – 10%					0,02289
Всего					0,2518

Итак, себестоимость производства 500 г масла М-10 Г₂ К на основе пакета присадок КП-1 равна $C_3 = 2,1197 \text{ грн} + 0,2518 \text{ грн} = 2,3715 \text{ грн}$.

Получение комплексной присадки КП-2 (опыт 4)

В ходе проведения опыта 4 нами было получено 100 г пакета присадок КП-2.

Таблица 60

Расход компонентов на получение 100 г пакета КП-2

№ n/n	Компонент		Цена, грн/г	W, % масс.	M, г	C, грн
1	Присадки	Lz-1395	0,0098	15,0	15,0	0,147
2		НСК	0,0035	23,66	23,66	0,0828
3		Lz-6589 G	0,0048	34,73	34,73	0,1667

4		С-5А	0,0058	26,61	26,61	0,1543
6	<i>Всего присадок</i>		–	100	100	0,5508
7	Гидроксид кальция		0,0037	–	10	0,037
8	Углекислый газ		0,0019	–	2,65	0,005
9	Σ		–	100	–	0,5928
10	Неучтённые компоненты – 10 %					0,0593
11	Итого					0,6521

Итак, себестоимость производства 100 г пакета присадок КП-2 равна $C_4 = 0,6521 \text{ грн} + 0,2115 \text{ грн} = 0,8636 \text{ грн}$.

Таблица 61

Расчет стоимости энергозатрат на получение 100 г пакета КП-2.

<i>Название оборудования</i>	<i>Количество</i>	<i>Мощность, кВт</i>	<i>Стоимость, грн/кВт ч.</i>	<i>Время работы, ч.</i>	<i>Сумма, грн.</i>
Плитка электрич.	1	0,5	0,15	0,275	0,0206
Механич. мешалка	1	0,50	0,15	0,275	0,0206
Сушильный шкаф	1	2	0,15	0,25	0,075
Светильник	1	0,04	0,15	0,275	0,0017
Весы	1	0,06	0,15	0,2	0,0018
Вытяжной шкаф	1	0,5	0,15	0,275	0,0206
Центрифуга	1	10	0,15	0,5	0,75
Сумма					0,8903
Неучтённое оборудование – 10%					0,08903
Всего					0,9793

Поскольку себестоимость получения 100 г КП-2 равна 0,9793 грн, то цена данной присадки будет равна $(0,9793 \text{ грн}/100 \text{ г}) = 0,009793 \text{ грн/г} \approx 0,0098 \text{ грн/г}$.

Получение моторного масла М-10 Г₂ К на основе комплексной присадки КП-2 (опыт 5)

Для проведения наших исследований нами было получено 500 г масла М-10 Г₂ К на основе пакета КП-2.

Таблица 62

Расход компонентов на производство 500 г масла М-10 Г₂ К на основе пакета КП-2

<i>№ п/п</i>	<i>Компонент</i>		<i>Цена, грн/г</i>	<i>W, % масс.</i>	<i>M, г</i>	<i>C, грн</i>
1	Присадки	КП-2	0,0098	4	20	0,196

2		ПМС-200А	0,0253	0,003	0,015	0,0004
3	<i>Всего присадок</i>		–	4,003	20,015	0,1964
4	Базовое масло SAE-30		0,0031	95,997	479,985	1,4880
5	Σ		–	100	500	1,6844
6	Неучтённые компоненты – 10 %					0,168
7	Итого					1,8524

Поскольку получение масла М-10 Г₂ К на основе пакета КП-2 осуществлялось по полной аналогии с получением масла М-10 Г₂ К на основе пакета КП-1, то энергозатраты при получении обоих образцов масла будут одинаковыми. Значит, стоимость энергозатрат на получение 500 г масла М-10 Г₂ К на основе пакета КП-2 составляет 0,2528 грн.

Итак, себестоимость получения 500 г масла М-10 Г₂ К на основе пакета КП-2 равна $C_5 = 1,8524 \text{ грн} + 0,2528 \text{ грн} = 2,1052 \text{ грн}$.

Получение моторного масла М-10 Г₂ К на основе композиции индивидуальных присадок с суммарным содержанием последних 4 % масс. (опыт 6)

В ходе проведения опыта 6 нами было получено 100 г масла М-10 Г₂ К. Рассчитаем себестоимость проведения этого опыта.

Таблица 63

Расход компонентов на производство 500 г масла

№ п/п	Компонент		Цена, грн/г	W, % масс.	M, г	C, грн
1	Присадки	Lz-1395	0,0098	0,36	1,8	0,0176
2		C-150	0,0045	1,34	6,7	0,0302
3		Lz-6589 G	0,0048	1,34	6,7	0,0322
4		C-5A	0,0058	0,96	4,8	0,0278
5		ПМС-200А	0,0253	0,005	0,025	0,0006
6	<i>Всего присадок</i>		–	4,005	20,025	0,1084
7	Базовое масло SAE-30		0,0031	95,995	479,975	1,4879
8	Σ		–	100	500	1,5963
9	Неучтённые компоненты – 10 %					0,1596
10	Итого					1,7559

Поскольку получение масла М-10 Г₂ К в опыте 6 осуществлялось по полной аналогии с получением масла М-10 Г₂ К на основе композиции индивидуальных присадок в опыте 1, то энергозатраты при получении масла в обоих случаях будут одинаковыми. Значит, стоимость энергозатрат на получение 500 г масла М-10 Г₂ К в опыте 6 составляет 0,2528 грн.

Итак, себестоимость получения 500 г масла М-10 Г₂ К на основе пакета КП-2 равна $C_5 = 1,7559 \text{ грн} + 0,2528 \text{ грн} = 2,0087 \text{ грн}$.

4. Трудоемкость проведения экспериментов

Получение моторного масла М-10 Г₂ К на основе композиции индивидуальных присадок (опыт 1)

Затраты времени на проведение опыта 1:

1. Расчет загрузки компонентов: 15 мин.
2. Сборка прибора для получения масла: 15 мин.
3. Взвешивание компонентов: 20 мин.
4. Загрузка реагентов и включение прибора: 5 мин.
5. Нагревание при перемешивании: 30 мин.
6. Выгрузка полученного масла в ёмкость для хранения: 5 мин.
7. Мытье и сушка посуды: 15 мин.
8. Отбор проб масла на анализ: 10 мин.
9. Физико-химический анализ проб масла: 3 ч.

Всего на проведение опыта 1 инженером было израсходовано $t_1 = 295$ мин, то есть 4 ч 55 мин.

Получение комплексной присадки КП-1(опыт 2)

Затраты времени на проведение опыта 2:

1. Расчет загрузки компонентов: 15 мин.
2. Сборка прибора для получения пакета КП-1: 30 мин.
3. Взвешивание компонентов: 20 мин.
4. Загрузка реагентов и включение прибора: 5 мин.
5. Подача в реактор углекислого газа: 21 мин.
6. Отгонка от реакционной массы бензина и водно-метанольной смеси: 10 мин.
7. Центрифугирование реакционной массы с целью очистки её от непрореагировавшего гидроксида кальция: 30 мин.
8. Выгрузка полученного пакета в ёмкость для хранения: 5 мин.
9. Мытье и сушка посуды: 25 мин.
10. Отбор пробы пакета на анализ: 10 мин.
11. Физико-химический анализ проб пакета: 3 ч.

Всего на проведение опыта 2 инженером было израсходовано $t_2 = 351$ мин, то есть 5 ч 51 мин.

Получение моторного масла М-10 Г₂ К на основе комплексной присадки КП-1(опыт 3).

Затраты времени на проведение опыта 3:

1. Расчет загрузки компонентов: 7 мин.
2. Сборка прибора для получения масла: 15 мин.
3. Взвешивание компонентов: 15 мин.
4. Загрузка реагентов и включение прибора: 5 мин.
5. Нагревание при перемешивании: 30 мин.
6. Выгрузка полученного масла в ёмкость для хранения: 5 мин.
7. Мытье и сушка посуды: 15 мин.
8. Отбор проб масла на анализ: 10 мин.
9. Физико-химический анализ проб масла: 3 ч.

Всего на проведение опыта 3 инженером было израсходовано $t_3 = 282$ мин, то есть 4 ч 42 мин.

Получение комплексной присадки КП-2 (опыт 4)

Затраты времени на проведение опыта 4:

1. Расчет загрузки компонентов: 15 мин.

2. Сборка прибора для получения пакета КП-1: 30 мин.
 3. Взвешивание компонентов: 20 мин.
 4. Загрузка реагентов и включение прибора: 5 мин.
 5. Подача в реактор углекислого газа: 16,5 мин.
 6. Отгонка от реакционной массы бензина и водно-метанольной смеси: 10 мин.
 7. Центрифугирование реакционной массы с целью очистки её от непрореагировавшего гидроксида кальция: 30 мин.
 8. Выгрузка полученного пакета в ёмкость для хранения: 5 мин.
 9. Мытье и сушка посуды: 25 мин.
 10. Отбор пробы пакета на анализ: 10 мин.
 11. Физико-химический анализ проб пакета: 3 ч.
- Всего на проведение опыта 4 инженером было израсходовано $t_4 = 346,5$ мин, то есть 5 ч 46,5 мин.

Получение моторного масла М-10 Г₂ К на основе комплексной присадки КП-2 (опыт 5)

Данный опыт проводился по методике, полностью аналогичной получению масла М-10 Г₂ К на основе пакета КП-1 (опыт 3), поэтому затраты времени в обоих случаях были одинаковыми, значит на проведение опыта 5 инженером было израсходовано $t_5 = t_3 = 282$ мин, то есть 4 ч 42 мин.

Получение моторного масла М-10 Г₂ К на основе композиции индивидуальных присадок с суммарным содержанием последних 4 % масс. (опыт 6)

Данный опыт проводился по методике, полностью аналогичной получению масла М-10 Г₂ К на основе композиции индивидуальных присадок (опыт 1), поэтому затраты времени в обоих случаях были одинаковыми, значит на проведение опыта 6 инженером было израсходовано $t_6 = t_1 = 295$ мин, то есть 4 ч 55 мин.

Всего на проведение экспериментальной части данной НИР инженером было затрачено $t = t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5 + t_6 = 295 \text{ мин} + 351 \text{ мин} + 282 \text{ мин} + 346,5 \text{ мин} + 282 \text{ мин} + 295 \text{ мин} = 1851,5 \text{ мин} = 30 \text{ ч } 51,5 \text{ мин}$.

Таблица 64

Сводная таблица трудоёмкости экспериментальной части НИР

№ опыта	Опыт	Затраты времени	
		мин	ч, мин
1	Получение моторного масла М-10 Г ₂ К на основе композиции индивидуальных присадок	295	4 ч 55 мин
2	Получение комплексной присадки КП-1	351	5 ч 51 мин
3	Получение моторного масла М-10 Г ₂ К на основе комплексной присадки КП-1	282	4 ч 42 мин
4	Получение комплексной присадки КП-2	346,5	5 ч 46,5 мин
5	Получение моторного масла М-10 Г ₂ К на основе комплексной присадки КП-2	282	4 ч 42 мин

6	Получение моторного масла М-10 Г ₂ К на основе композиции индивидуальных присадок с суммарным содержанием последних 4 % масс.	295	4 ч 55 мин
7	Σ	1851,5	30 ч 51,5 мин

7. Выводы

1. Показана возможность разработки независимой рецептуры для приготовления моторного масла на примере автомобильного масла М-10 Г₂ К.
2. На основе этой независимой рецептуры разработан пакет присадок КП-2 для производства автомобильного масла М-10 Г₂ К.
3. На основе стандартной рецептуры разработан пакет присадок КП-3 для производства тепловозного масла М-14 В₂.
4. Экспериментально подтверждена возможность уменьшения расхода индивидуальных присадок при производстве моторных масел на основе пакетов присадок.
5. Предложен механизм получения пакетов присадок методом карбонатации.

8. Список использованной литературы

1. А. Б. Виппер, А. В. Виленкин, Д. А. Гайснер «Зарубежные масла и присадки», Москва, «Химия», 1981, 192 с.
2. В. М. Школьников «Топлива, смазочные материалы, технические жидкости», Москва, «Химия», 1989.
3. О. Л. Главати «Физико-химия диспергирующих присадок к маслам», Киев, «Наукова думка», 1989, 184 с.
4. Черножуков Н. И., Крейн С. Э., Лосиков В. Б. Химия минеральных масел. – М.: Гостоптехиздат, 1959. – 415 с.
5. Папок К. К. Смазочные масла. – М.: Воениздат, 1962. – 198 с.
6. Венцель С. В. Применение смазочных масел в автомобильных и тракторных двигателях. – М.: Химия, 1969. – 232 с.
7. Джорджи К. В. Моторные масла и смазка двигателей. – М.: Гостоптехиздат, 1959. – 528 с.
8. Schilling A. Motor oils and engine lubrication. – Brosely : Scientific publications (G. B.), 1968. – 481 p.
9. Sytz W. E., Laurent J. W. – In: Reports of the JSLE-ASLE International Lubrication Conference, 9-11 June 1975, Tokyo, p. 277.
10. Wilson J. V., Samy S. F., SAE Paper N 770636.
11. Smalheer C. V., Mastin T. W. – J. Inst. Petrol., 1956, vol. 42, p. 337-347.
12. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. – Л.: Химия, 1985. – 312 с.
13. Шехтер Ю. Н., Крейн С. Э., Калашников В. П. Маслорастворимые сульфонаты. – М.: Гостоптехиздат, 1963. – 65 с.
14. Пат. 2485861 США. Lubricating oil / S. E. Campbell, I. S. Dellinger. – Оpubл. 25.10.49.
15. Пат. 2616924 США, IC³. Organic alkaline earth metal complexes and method of making same / P. A. Assef, T. W. Mastin. – Оpubл. 04.11.52.
16. Пат. 2738326 США. Preparation of oil solutions of basic alkaline earth metal petroleum sulfonates / H. W. Anderson, G. E. Warren. - Оpubл. 13.03.56.
17. Пат. 2791558 США, IC. Sulfonate composition of high barium content / F. W. Schusaler, N. E. Semann. - Оpubл. 07.05.57.
18. Пат. 3133019 США. Method for preparing high metal content salts of sulfonic acids / V. Otto, F. Seger. – Оpubл. 12.05.64.
19. Пат. 1963803 ФРГ. Superbasic oil-soluble calcium salts / E. Koft – Оpubл. 09.07.70.
20. Пат. 2088509 Франция. Detergent additives for lubricating oils. – Оpubл. 11.02.72.
21. Dawson C., Ratner A., Roberts L. Production of the high-basic detergent additives for engine oils // Amer. Chem. Soc. – 1959. – 4, N 3. – P. 45-50.

22. Карл Р. Е., Петерсон И. В. – В кн.: VІ Международный нефтяной конгресс (Франкфурт-на-Майне). Секц. VІ, докл. 19. М., Гостоптехиздат, 1963.
23. Neidhart W. – Mineraloeltechnik, 1962, Bd 7, N 17.
24. Watson R. W. – In: Reports of the JSLE-ASLE International Lubrication Conference, 9-11 June 1975, Tokyo, p. 241.
25. Венборн Р. Ф. – В кн.: Симпозиум «Судовые смазочные масла «Кастрол»». Одесса, май 1977.
26. Torii K. e. a. SAE Paper N 770635.
27. Пат. 3666662, 1972 г. (США).
28. Виппер А. Б. и др. – Хим. и технол. топл. и мас., 1973, № 12, с. 39-40.
29. Виппер А. Б., Крейн С. Э., Бауман В. Н. Влияние концентрации присадок на их солубилизирующую способность // Нефтехимия, 1968, т. 8, № 6, с. 922-926.
30. Виппер А. Б. и др. – Нефтехимия, 1972, т. 12, № 6, с. 898-900.
31. Виппер А. Б. – Хим. и технол. топл. и мас., 1967, № 2, с. 63-64.
32. О некоторых особенностях механизма моющего действия сукцинимидов / И. Ф. Благовидов, Ю. С. Заславский, В. И. Каржев и др. // Химия и технология топлив и масел. – 1968. - № 7. – С. 41-45.
33. Forbes E. S., Wood J. S. The influence of metal dialkyl dithiophosphates on the low-medium temperature detergency properties of polyisobutenyl succinimide lubricating oil additions // 5 th Intern. Congr. surf. act. substances (Barcelona, сент., 1968). – Barcelona : Ediciones Unidas, 1969. – P. 783-792.
34. Forbes E. S., Wood J. S. The effect of metal containing detergents on low-medium temperature dispersancy test // J. Inst. Petrol. – 1969. – 55, N 544. – P. 239-244.
35. Папок К. К. Механизм действия моющих и антиокислительных присадок при лакообразовании // Присадки к маслам и топливам. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – С. 185-189.
36. Behling R. D., Eberan-Eberhorst C. G., Pike W. C. – In: 9 th World Petroleum Congress, 1975, Tokyo, Review Paper N 13.
37. Болотова Г. И. – Хим. и технол. топл. и мас., 1974, № 5, с. 60-62.
38. Messina N. V. – In: Reports of the JSLE-ASLE International Lubrication Conference, 9-11 June 1975, Tokyo, p. 269-276.
39. Виппер А. Б., Школьников В. М. – Хим. и технол. топл. и мас., 1976, № 4, с. 58-61.
40. Виппер А. Б. – Хим. и технол. топл. и мас., 1960, № 1, с. 68-70.
41. Wood C. P. – J. Inst. Petrol., 1969, vol. 55, N 544, p. 194-202.
42. Schilling A. Automobile Engine Lubrication, Broseley, Shropshire, Scientific Publication (G. B.), 1972, p. 7.33.

43. Risdon T. J., Gresty D. A. SAE Paper N 750674.
44. Braithwaite E. R., Greene A. B. – Wear, 1978, vol. 46, p. 405-432.
45. Dichert J. J., Пат. США, 3423316, 1969.
46. Jacques J. K., Пат. США, 3630463, 1970.
47. Пат. ФРГ, 1271878, 1968.
48. Франц. Пат., 1555358.
49. Виппер А. Б. и др. – Нефтехимия, 1972, т. 12, № 3, с. 419-423.
50. Виппер А. Б., Бауман В. Н., Лашхи В. Л. – Нефтеперераб. и нефтехим., 1974, № 9, с. 14-16.
51. Виппер А. Б. и др. – Хим. и технол. топл. и мас., 1975, № 4, с. 43-46.
52. Виппер А. Б. и др. – Нефтехимия, 1975, т. 15, № 6, с. 921-927.
53. Forbes E. S., Groszek A. I., Neustadter E. L. – J. Coll. Interface Sci., 1970, vol. 33, N 4, p. 629.
54. Виппер А. Б. и др. – Нефтехимия, 1971, т. 11, № 3, с. 474-477.
55. Виппер А. Б. и др. – Хим. и технол. топл. и мас., 1971, № 6, с. 47-50.
56. Виппер А. Б., Тарасов В. А. – ЖПХ, 1970, т. 43, с. 1636-1638.
57. Виппер А. Б., Тарасов В. А. – Нефтеперераб. и нефтехим., 1971, № 3, с. 25-27.
58. Pat. 786 167 G B, IC C10 m. Improvements in or relating to the preparation of basic oil-soluble polyvalent metal salts of organic acids and solutions of said basic salts in oils, and the resulting salts / G. Ellis, J. Hartley, J. C. Moseley (GB); Shell Research Limited (GB). –No. 27853/54; Appl. 27.09.54; Publ. 13.11.57.
59. Pat. 2 097 417 A G B, IC C10 m 1/20. Preparation of highly basic alkaline earth metal salts of organic acids and oil compositions containing them / C. D. Mantinus Beverwijk, J. A. Ralt Waterhoff, G. de Lind van Mijngaarden (Netherlands); Shell International Research Maatschappij B. V. –No. 81131 08; Appl. 28.04.81; Publ. 3.11.82.
60. Суховерхов В. Д., Главати О. Л. и др. Изучение процесса получения многоосновного алкилсалицилата кальция – присадки МАСК. – в кн: Производство моющих и противоизносных присадок / Киев, апрель 1972 / Мат. Всесоюзного совещания. – Киев: Наукова Думка, 1972. Кн. 1, с. 139-143.
61. Фиалковский Р. В. Исследование процесса карбонатации в производстве высокощелочных детергентно-диспергирующих присадок к моторным маслам. – Дис. канд. техн. наук. Киев: ВНИИПКнефтехим 1978. 237 с.
62. Дмитриева Н. А., Краснянская Г. Г., Монастырский Б. Н. Синтез солей алкилсалициловых кислот и изучение их свойств как присадок к смазочным маслам. – в кн.: Присадки к маслам. – изд. «Химия» Москва, 1966, с. 115-121.

63. Н. Н. Лебедев «Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза» 3-е изд., перераб. – Москва: «Химия», 1981, 608 с., ил.
64. Краткий справочник по свойствам смазочных материалов и топлив – Корпорация Лубризол, 1993, 168 с.
65. Технологический регламент на проектирование промышленной установки по производству алкилсалицилатной присадки МАСК мощностью 40 тыс. т/год для предприятия Г-4486 г. Новополоцк, 1978 г.
66. «Химические товары», Справочник, Том 2, Госхимиздат, 1959, 1295 с.
67. Краткая химическая энциклопедия, Том 3, Москва: «Советская энциклопедия», 1964, 1112 с.
68. Технологический регламент на производство присадки «Днепрол» (типа А-9250) мощностью 25 тыс. т/год для предприятия «Кременчугский НПЗ», 1993 г.
69. Лашхи В. Л., Фукс И. Г. Коллоидная стабильность композиций присадок в смазочных маслах. – М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 1988. – с. 73. / Переработка нефти: Тем. обзор/.
70. Bačovský M. Ropa a Uhlí. – 1986. V. 28. – № 1. – p. 51-59.
71. Inoue K., Watanabe H. ASLE Trans. – 1983. – V. 26. – № 2. – p. 189-199.
72. Виноградова И. Э. Противоизносные присадки к маслам. – М.: Химия. – 1972. – с. 272.
73. Кудрявцева Н. А., Фуфаев А. А., Борщевский С. Б. Химия и технология топлив и масел. – 1980. – № 1., с. 45-46.
74. Шор Г. И. и др. Химия и технология топлив и масел. – 1979. – № 9. – с. 50-52.
75. Липатников В. Е., Казаков К. М. Физическая и коллоидная химия. – М. Высшая школа. – 1975. – с. 110-116.
76. Пасынский А. Т. Коллоидная химия. – М. Высшая школа. – 1968. – с. 91-103.
77. Главати О. Л., Фиалковский Р. В. и др. Совершенствование производства высокощелочных сульфонатов. – в кн. Производство моющих и противоизносных присадок / Киев, апрель 1972 / Мат. Всесоюзного совещания. – Киев: Наукова Думка, 1972. Кн. 1, с. 54-76.
78. К. Райхардт «Растворители и эффекты среды в органической химии», Москва, «Мир», 1991, 763 с, ил.
79. Исследование возможности получения детергентных присадок к маслам из рапсового масла / Главати О. Л., Кравчук Г. Г., Главати Л. О. // Катализ и нефтехимия, № 3, 1997.
80. Каджев В. И., Горбунов Г. В., Гончарова Н. В., Исаенко Ю. К. – Химия и технология топлив и масел, 1978, № 6, с. 14-15.
81. Охрана труда в химической промышленности / Г. В. Макаров, А. Я. Васин и др. – М.: Химия, 1989. – 496 с.

82. Лазарев Н. В. Вредные вещества в промышленности. – М.: Химия, 1976, 1977.
83. Пожароопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справочник / Под ред. А. Н. Баратова и др.: Книга 1. – М.: Химия, 1990. – 496 с.; Кн. 2. – 384 с.
84. Основи охорони праці / Жидаецкий В. Ц. – Львів, 2000 р.
85. Иванов Б. И. Пожарная безопасность в химических лабораториях. – М.: Химия, 1988. – 112 с.
86. Сорокин Ю. Г., Сибилёв М. С. Охрана труда в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. – М.: Химия, 1985. – 384 с.
87. Захаров Л. Н. Техника безопасности в химических лабораториях. – Л.: Химия, 1985. – 184 с.