

Таблица 1 — Результаты триботехнических испытаний жидких смазок

Тип смазки	Длительность ультразвукового диспергирования, мин	Средний диаметр пятен износа, мм	Уменьшение износа по сравнению с чистым маслом, %
Чистое масло	-	0,55	-
Модифицированное масло	0	0,41	25,45
	20	0,37	32,73
	40	0,35	36,36
	60	0,37	32,73

относительно них зажатый в цанге). Величина износа характеризовалась средним диаметром пятна износа всех неподвижных шаров в двух параллельных испытаниях. Диаметр пятна износа определялся для каждого шара в двух взаимноперпендикулярных направлениях.

Первоначально эксперименты проводились на чистом моторном масле, и полученный результат сравнивался с результатом экспериментов для масел, модифицированных углеродным наноматериалом (табл. 1).

Степень улучшения трибологических характеристик масла зависит от условий ультразвукового диспергирования исходного углеродного наноматериала. В частности, величина износа нелинейно зависит от длительности ультразвукового диспергирования. Сначала, по мере увеличения длительности диспергирования износ последовательно снижается, затем, при дальнейшем увеличении длительности (выше 40 мин) — повышается. Это обстоятельство можно объяснить тем, что увеличение длительности действия ультразвука сначала ведет к измельчению углеродного материала, в то время как при дальнейшем ее увеличении сверх некоторого критического значения начинается агломерации частиц углеродного материала.

Выводы. Эксперименты показывают, что введение добавок углеродных наночастиц в моторное масло даже в незначительных количествах (0,1 масс. %) приводит к заметному улучшению трибологических характеристик масла: максимальная величина износа за счет модифицирования масла уменьшается приблизительно на 36%.

Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации свойств жидких смазочных материалов и методов их получения.

Список источников

1. Струк, В. А. Наноконпозиционные полимерные материалы и технологии / В. А. Струк, В. И. Кравченко // Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы. — М.: Энергоатомиздат. — 2004. — 519 с.
2. Жданок, С. А. Синтез углеродных нанотрубок в неравновесных условиях / С. А. Жданок и др. // Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Сб. науч. тр. — Минск: ИТМО. — 2005. — С.32—40.
3. Толочко, Н. К. Методические аспекты исследования процессов получения наносuspензий, содержащих углеродные наночастицы / Н. К. Толочко, В. П. Яковлев, А. В. Крауклис // Веснік ВДУ. — 2007, № 1. — С. 124—132.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕРКАПТАНОВ

Е. А. Флюрик, В. Н. Леонтьев

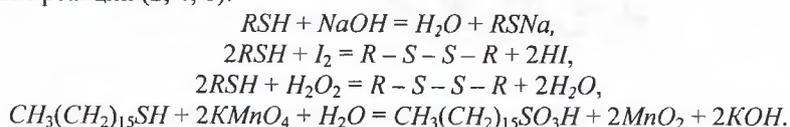
Меркаптаны (тиолы) — класс органических соединений, содержащих в своем составе сульфгидрильную функциональную группу.

Низшие меркаптаны ($C_1—C_5$) применяются в качестве одорантов топливных газов и как исходное сырье для синтеза практически важных тиосоединений. Кроме того, при создании современных материалов для радиоэлектроники применяются алкантиолы. Высшие меркаптаны ($C_8—C_{16}$), используются в качестве регуляторов молекулярной массы при синтезе полимеров.

Использование меркаптанов сопряжено с трудностями при работе с ними. Например, этилмеркаптан, используемый на станциях одоризации природного газа, отвратительно пахнет и токсичен для человеческого организма, может вызывать головную боль, тошноту и потерю координации, кроме того, вреден и очень токсичен по отношению к водным организмам — может вызывать продолжительное вредное воздействие в водной среде. Поэтому запрещено сливать жидкости, содержащие меркаптаны в канализацию и объекты окружающей среды.

В настоящее время на кафедре биотехнологии и биоэкологии проводятся исследования по разработке методов каталитического окисления меркаптанов. Необходимость разработки таких методов возникла в связи с тем, что на станциях одоризации природного газа в сточных водах, образующихся после промывки оборудования, остается большое количество не окисленных меркаптанов и такие сточные воды нельзя направлять на городские очистные сооружения.

По литературным данным известно, что меркаптаны могут быть подвергнуты химическому окислению по следующим уравнениям реакций (2, 4, 6):



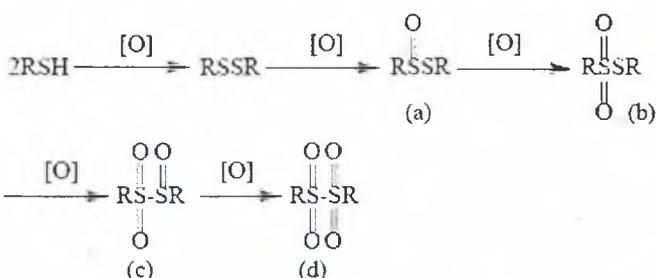


Схема 1 — а — тиосульфидат, б — тиосульфидат, с — сульфоксид-сульфон, д — сульфид-сульфон

Кроме того, меркаптаны относительно легко окисляются различными окислителями до дисульфидов. Очень часто в синтезе дисульфидов используют окисление меркаптанов кислородом, которое катализируется ионами металлов (Fe^{+3} , Cu^{+2}), УФ-облучением и другими инициаторами радикальных процессов. Стехиометрическое уравнение этой реакции в щелочной среде выглядит следующим образом:



В зависимости от природы окислителя и условий проведения реакций дальнейшее окисление дисульфидов может приводить к образованию тиосульфидатов, тиолсульфонатов, дисульфидов и сульфидов в соответствии со схемой 1 (8):

Но окисление меркаптанов до дисульфидов изучено недостаточно. В литературе очень мало данных о создании эффективных гетерогенных катализаторов для этого процесса. Однако известно, что окисление меркаптанов кислородом воздуха в присутствии хелатных соединений переходных металлов широко применяют для демеркаптанации нефтяных фракций. В качестве катализатора использовали фталоцианин кобальта ($CoPc$) в виде раствора и на твердом носителе и комплексные соединения Ni , Co , Mn (5, 7, 9).

В основу разработанного нами химического метода дезодорации меркаптанов положены реакции каталитического окисления меркаптанов кислородом в щелочной среде в присутствии катализатора — хелатного комплекса ионов меди (II) с диэтилдитиокарбаматом.

В настоящее время дитиокарбаматы являются одними из наиболее распространенных на практике серо-содержащих органических соединений; им посвящено множество публикаций, патентов, авторских свидетельств.

Высокая реакционная способность и простота синтеза дитиокарбаматов обуславливают их применение не только в аналитической химии, но и в органическом синтезе, медицине, биологии, технике.

Дитиокарбаматы меди (II) образуются как в кислой, так и в щелочной средах в виде темно-коричневых осадков. Были изучены микроструктура и химический состав полученного катализатора с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (рис. 1). После окончания процесса каталитического окисления меркаптанов была отобрана проба катализатора из реакционной смеси, микрофотография отработанного катализатора представлена на рис. 2.

Для определения эффективности химического окисления меркаптанов, с помощью хелатного комплекса ионов меди (II) с диэтилдитиокарбаматом, был сконструирован лабораторный реактор (рис. 3), в котором проводили процесс химического каталитического окисления, а показатель химического потребления кислорода (ХПК) использовали в качестве оценки эффективности окисления. Периодически из лабораторного реактора отбирали аликвоты для измерения ХПК.

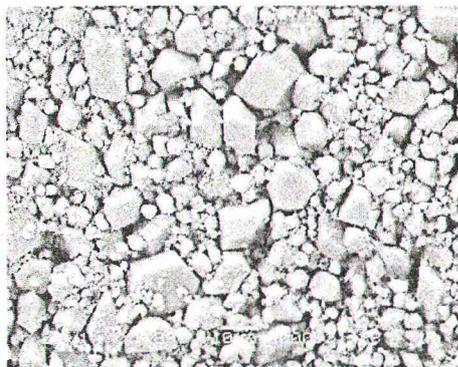


Рисунок 1 — Микрофотография катализатора (увеличение в 1 000 раз)

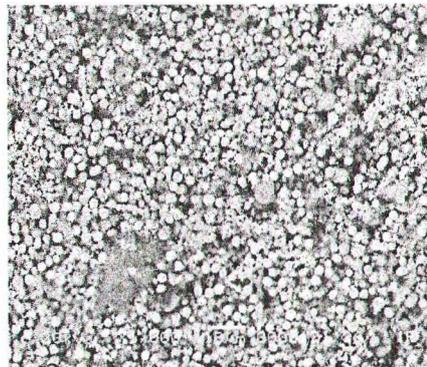
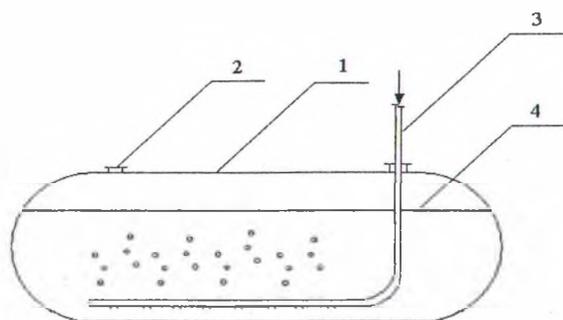


Рисунок 2 — Микрофотография катализатора после процесса окисления меркаптанов (увеличение в 1 000 раз)



1 – емкость, 2 – штуцер для подачи реагентов, отбора проб, 3 – металлическая трубка для подачи воздуха в реактор, 4 – реакционная смесь

Рисунок 3 — Лабораторный реактор

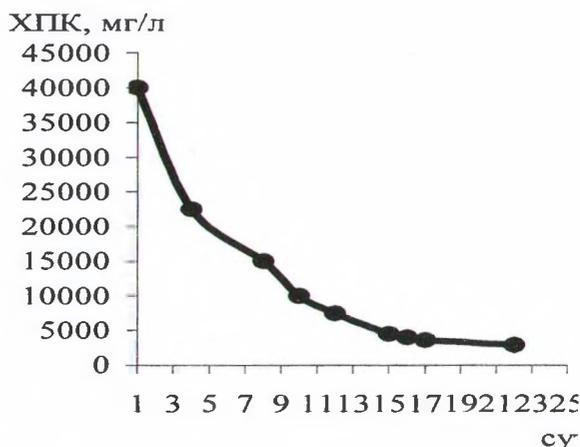
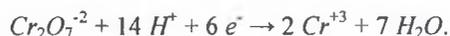


Рисунок 4 — Изменение ХПК в процессе окисления

Метод определения ХПК основан на определении количества кислорода, которое необходимо для окисления органических и неорганических веществ, присутствующих в анализируемой пробе. В качестве окислителя использовали бихромат калия, так как считается, что установление ХПК бихроматным методом наиболее точное, экспрессный метод позволил проводить анализ быстро. Шестивалентный хром при этом восстанавливался до трехвалентного:



Количество восстановленного хрома, которое пропорционально количеству кислорода, пошедшего на окисление органического вещества пробы, находили по разнице между количеством бихромата, которое было взято на анализ, и тем количеством бихромата, что осталось. Концентрацию бихромата определяли титрованием раствором соли Мора. Расчет показателя ХПК проводили по формуле:

$$\text{ХПК} = (a - b) \cdot 2 \cdot 1000 / g,$$

- где a — объем 0,25 н. раствора соли Мора, который пошел на титрование в холостом опыте, см^3 ;
 b — объем 0,25 н. раствора соли Мора, который пошел на титрование пробы, взятой на анализ, см^3 ;
 2 — количество кислорода, эквивалентное 1 см^3 0,25 н. раствора соли Мора или бихромата калия, мг;
 1000 — коэффициент перевода;
 g — объем неразбавленной пробы, взятой на анализ, см^3 (3).

На микрофотографиях рис.1 и 2 представлен катализатор до и после процесса окисления (увеличение в 1 000 раз), как видно форма и размер исходных кристаллов катализатора и отработанного катализатора сильно отличаются. Это связано с каталитическими процессами, протекающими на катализаторе.

Результаты процесса химического окисления меркаптанов представлены на рис. 4. Полученные данные свидетельствуют, что происходит эффективное снижение ХПК с 40 000 до 5 000 мг/л молекулярного кислорода в течение 23 суток за счет каталитического окисления меркаптанов.

Список источников

1. Бырько, В. М. Дитиокарбаматы. / В. М. Бырько. — М.: Наука, 1984. — 342 с.
2. Зарембо, К. С. Очистка, осушка и одоризация природных газов [Текст] / К. С. Зарембо // — М.: Гос. науч.-техн. изд-во нефтяной и горно-топливной литературы, 1947. — 152 с.
3. Лурье, Ю. Ю. Химический анализ производственных сточных вод. / Ю. Ю. Лурье, А. И. Рыбникова. — М.: Химия, 1974. — 336 с.
4. Общая органическая химия / под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса : Т. 5. Соединения фосфора и серы. — М.: Химия, 1983. — 720 с.
5. Прахов, Л. Т. Окисление этилмеркаптана в присутствии фталоцианина кобальта на твердом носителе / Л. Т. Прахов [и др.] // Химия и технология топлив и масел. — 1986. — № 11. — С. 33—34.
6. Сигэру, Оаз. Химия органических соединений серы. — М.: Химия, 1975. — 437 с.
7. Catalytic composite particularly useful for the oxidation of mercaptans and the removal of gums contained in a sour petroleum distillate: pat. 4298502 USA, B01J31/10, C10G27/10, B01J31/06, C10G27/00 / Carlson, David H.J; filed 10.12.80; publication date 11.03.81.
8. Mercaptans and Derivative Chemistry / ORGANIC CHEMICALS // ATOFINA CHEMICALS, INC. [Электронный ресурс] / Thio and Fine Chemicals. — Market Street Philadelphia, 2000. — Режим доступа: <http://www.arkema-inc.com/literature/pdf/529.pdf>. — Дата доступа: 16.10.2007.
9. Method of reactivating a catalytic composite of an adsorptive carrier material and a mercaptan oxidation catalyst: pat. 4299729 USA, B01J31/40, C10G27/10, B01J31/40, C10G27/00 / Frame, Robert R.; filed 04.06.80; publication date 11.10.81.