

**Ганзюк А.Л.,
Олександренко В.П.,
Нездоровін В.П.**

Хмельницький національний університет,
м. Хмельницький, Україна
E-mail: ovvenn11@mail.ru

ВПЛИВ ФРЕТИНГ - ПРОЦЕСІВ НА СКЛАД ВОДНО - СПИРТОВИХ СУМІШЕЙ

УДК 621.891: 621.431

Проведено дослідження впливу фретинг-процесів у спиртових середовищах на мікрокомпонентний склад спирту та структурних змін металевих поверхонь зразків із сталі 30ХГСА. Встановлено, що малоамплітудні циклічні коливання ініціюють перебіг складних трибо - хімічних реакцій в результаті яких з більш простих за своєю будовою органічних сполук утворюються більш складні та змінюється мікрокомпонентний склад спирту.

Ключові слова: фретинг - процес, трибо - хімічні реакції, мікрокомпонентний склад спирту.

Вступ

Світова економіка в своєму вдосконаленні вступила в період, коли її розвиток в основному пов'язаний з запровадженням науково-технічних досягнень у виробництві та сфері продуктивності праці. Ринок етилового спирту в економіці держави завжди займає ключове місце, а в період енергетичного голоду додаткові енергоджерела, в тому числі виробництво біопалива на основі спирту стає ще більш актуальним. Саме запровадження нових енергоджерел забезпечує економічну безпеку та технологічну незалежність країни та сприяє бюджетонаповненню.

Сьогодення вимагає постійного стимулювання виробництва, впровадження енергозберігаючих технологій, використання альтернативних джерел енергії, підвищення конкурентоздатності товаровиробництва за рахунок зменшення енергоємності виробництва та скорочення споживання імпортованих енергоресурсів.

Спиртова промисловість України за рік здатна випустити близько 60 млн. дкл. спирту. Крім того галузь має надзвичайно великі резерви для розвитку та застосування. В першу чергу це стосується виготовлення біопалива, адже при додаванні етанолу бензин збагачується киснем, що сприяє більш повному згоранню та зменшенню викидів оксиду вуглецю.

Мета роботи

Стоїть завдання покращення якісних показників спирту, зниження його собівартості, покращення ефективності переробки при його виготовленні. Перш ніж отримати спирт в чистому вигляді сировина проходить цілий ряд складних технологічних процесів. Контакт продукту з різного роду металевими поверхнями промислових установок може викликати специфічні зміни фізико-хімічних та органолептичних показників при виготовленні етилового спирту.

Виклад основного матеріалу

Перш ніж отримати харчовий спирт певної якості необхідно провести цілий ряд складних енергозатратних технологічних процесів щодо його очистки. Чистота та якість спирту, який використовується для виготовлення лікєро-горілочаних виробів регламентується відповідними державними стандартами. Адже вживання готової продукції на основі неочищеного етилового спирту є небезпечним для життя та здоров'я людей. Питання щодо якості харчових спиртів, які використовуються для виготовлення лікєро-горілочаних виробів, фармацевтичних препаратів знаходиться під особливим контролем держави.

Формування споживчих властивостей спирту забезпечується рядом технологічних операцій – це підготовка сировини, розварювання крохмалистої маси, оцукрювання крохмалю під впливом амілолітичних ферментів, зброджування оцукреної маси в етиловий спирт і вуглекислий газ та перегонка бражки. В результаті отримують спирт-сирець з вмістом 88 % об. етилового спирту, а також різноманітних домішок. Для виділення побічних продуктів спирт-сирець повторно переганяють за допомогою ректифікаційних колон. При цьому відганяються головні домішки такі як альдегіди, ефіри, метиловий спирт та хвостові на основі вищих спиртів, ацеталей та фурфуролу. В залежності від очистки спиртова промисловість випускає спирт етиловий ректифікований наступних сортів – люкс, екстра, вищої очистки та 1-го сорту. Відрізняються вони за якістю сировини, міцністю та мікрокомпонентним вмістом альдегідів, сивушних масел, ефірів і вільних кислот.

Лікєро-горілочані вироби виготовляються з спирту ректифікату шляхом його змішування з пом'якшеною, обробленою активованим вугіллям та спеціально профільтрованою водою. При фільтру-

ванні через активоване вугілля із суміші поглинається 25 - 40 % сивушних масел і 10 - 17 % ацетальдегіду. В порах вугілля за рахунок часткового окислення етилового спирту утворюються органічні кислоти і ацетали, що в свою чергу веде до накопичення складних ефірів, які надають горілчанам виробам специфічний аромат та поліпшують смак. У відповідності до ДСТУ кінцевий продукт – це рідина прозорого кольору без сторонніх включень, яка має м'який смак, без неприємного присмаку, запах специфічний, без стороннього.

Ректифікований етиловий спирт отримують внаслідок ректифікації парів спирту сирцю в спеціальній ректифікаційній колоні. Якість матеріалів з якого виготовлене технологічне обладнання, в тому числі і ректифікаційна колона для отримання спирту, а також ступінь їх зносу суттєво впливає на якість кінцевого продукту. Проходження спирту, його парів та взаємодія з поверхнями технологічного обладнання в місцях контакту може викликати різного роду окисні процеси, вібрації, флуктуації. Все це ініціює хімічні реакції, утворення нових хімічних сполук та призводить до погіршення якості ректифікованого спирту, а в подальшому впливає на якість готового продукту.

Задля вивчення такого впливу проводилася серія наших досліджень, щодо опису структурних змін металевих поверхонь зразків з сталі 30ХГСА та мікрокомпонентного складу спирту на установці для моделювання фретинг-процесів (рис. 1) [1].

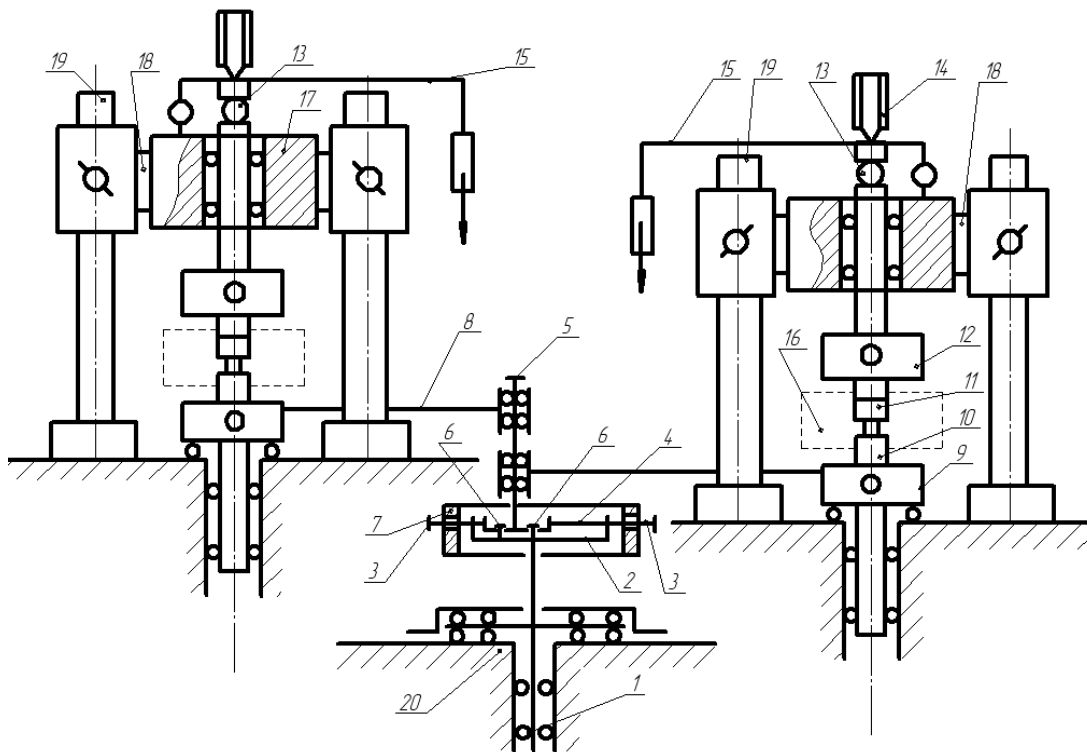


Рис. 1 – Кінематична схема установки для моделювання та вивчення фретинг-процесів:

- 1 – вал; 2 – напрямні; 3 – гвинтова пара; 4 – рухомий повзунок;
- 5 – вал; 6 – затисні гвинти; 7 – корпус;
- 8 – шатун; 9 – куліса; 10 – зразкотримач рухомий;
- 11 – зразкотримач нерухомий; 12 – затиск; 13 – вал;
- 14 – датчик переміщень; 15 – важіль;
- 16 – смістик для проведення фретинг-процесу; 17 – головка;
- 18 – напрямні вертикального руху затисків;
- 19 – колона (третя не показана); 20 – корпус

Оцінка мікрокомпонентного складу спирту проводилася методом газової хроматографії, на хроматографі „Кристал-2000М”, колонка „HPFFAP 50 m · 0,32 mm · 0,52 μm”, Режим: детектор – ПІД (полумєново-іонізуючий), час аналізу – 18хв, температура детектора – 200°C, температура випаровувача – 180 °C, температура колонки – 50 °C (нагрів10 хв), яка з часом підвищувалась до130 °C зі швидкістю 15 °C/хв, газ-носії – нітроген. Відбирався 1 мкл рідини та вводився в колонку для дослідження. Калібрування проводилось за допомогою градуювальних водно-етанольних розчинів [2].

На стандартній хроматографі можна спостерігати наступні піки характерні для етилового спирту: ацетальдегід, метилацетат, етилацетат, етилбутират, ізоамілацетат, метанол, пропаном, ізобутанол, бутанол, ізопентанол, пентаном (рис. 2).

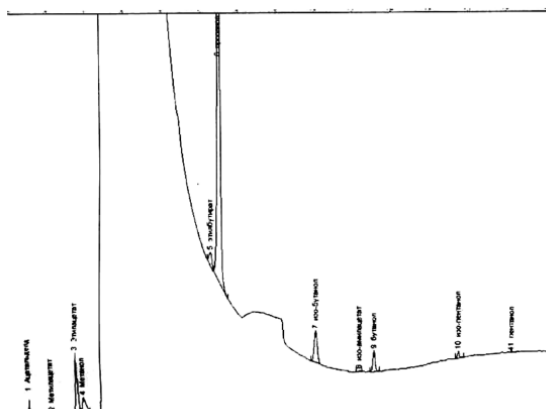
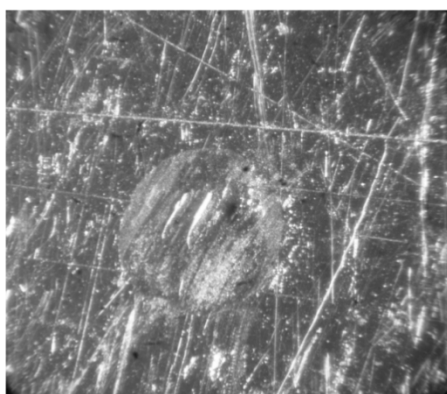
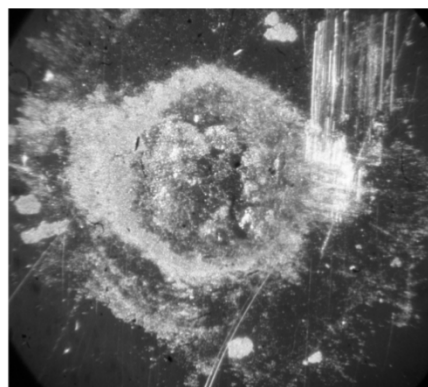


Рис. 2 – Хроматограма етилового спирту

Удосконалення установки (рис. 1) для дослідження фретинг - процесів ємністю 16 дало змогу проводити фретинг в середовищі етилового спирту за наступних умов: $0,1 \times 10^6$, $0,3 \times 10^6$ та $0,7 \times 10^6$ циклів.



а



б



в

Рис. 3 – Фотографії поверхонь зразків:
 а – фретинг у середовищі повітря;
 б – фретинг у водно - спиртовому середовищі;
 в – фретинг в середовищі спирту

Якщо порівняти (рис. 3) ураження поверхні зразків з сталі 30ХГСА внаслідок фретингу в присутності спирту та в середовищі повітря то виявлено, що оксидний шар найменший на рис. 3, а, а найбільший у водно - спиртовому середовищі (рис. 3, б). Присутність води ініціює окислення, прискорює фретинг-процеси та сприяє руйнуванню поверхні металу.

Використання газової хроматографії дало змогу встановити зміни в якісному та кількісному складі мікрокомпонентів спиртових розчинів внаслідок фретинг-процесів. Встановлені зміни, які при цьому відбулися з мікрокомпонентним складом. Якщо проаналізувати хроматограму зразка спирту та спирту до та після перебігу фретингу, то можна зауважити наступні відмінності: проходить утворення естерів внаслідок взаємодії спиртів та ацетальдегід, а також інші кількісні зміни. Для прикладу на рис. 4 показано дільницю хроматограми де виявлено збільшення кількості естеру-ізоамілацетату (рис. 4).

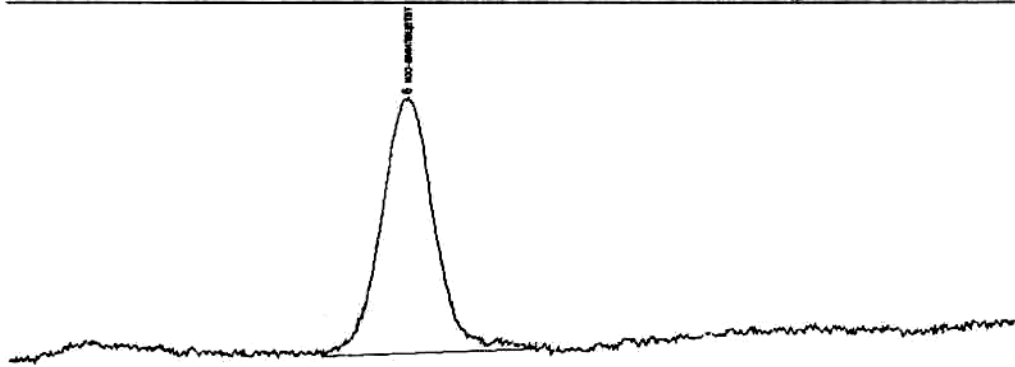


Рис. 4 – Хроматографічний пік ізоамілацетату

Малоамплітудні циклічні коливання ініціюють перебіг складних трибо-хімічних реакцій в результаті яких з більш простих за своєю будовою сполук (ацетальдегід, спирти) утворюються більш складні (естери). Перебіг трибо - хімічних перетворень проходить за наступною схемою:



Трибо - хімічні реакції, викликані дією фретингу в малоамплітудній області відносних мікропереміщень, ініціюють виривання електронів з металу, тобто їх емісію, яку можна розділити на два класи: емісію частинок та емісію енергії. Схема трибо-системи наведена нижче (рис. 5) [3].

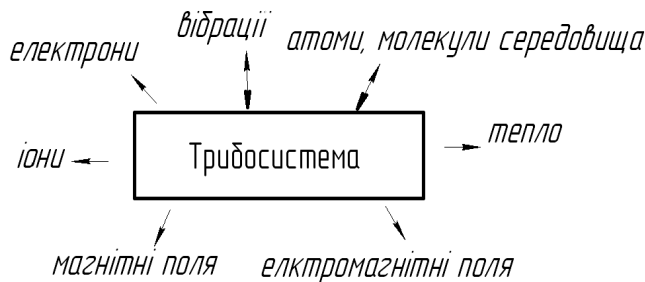


Рис. 5 – Схема трибо - емісії

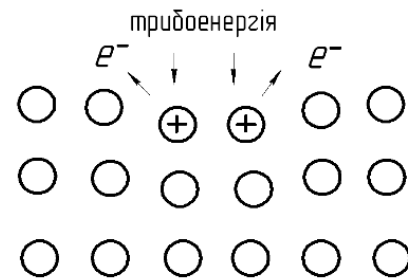


Рис. 6 – Зміни в кристалічній решітці при фретингу

В умовах мікроамплітудного навантаження швидкість мікропроковзування є дуже малою, але поряд з малими мікропереміщеннями є принципові особливості, які впливають на загальну картину фретинг-процесів у номінально-нерухомому контакті. Суттєву роль в таких процесах відіграють високочастотні коливання, які збільшують коливання елементарних частинок і за умови входження в резонанс ініціюють розхитування кристалічної решітки металу. Все це зумовлює викривлення решітки та дає змогу більшій кількості електронів покинути тверде тіло (рис. 6).

Утворюється квазінестійкий збуджений стан, який ініціює швидке зростання кількості дефектів розподілених випадковим чином на поверхні та в об'ємі. Навколо дефектів структури концентруються додаткові напруги в яких зароджуються та розвиваються тріщини. Це в кінцевому результаті поступово призводить до руйнування поверхневого шару твердого тіла.

Розглядаючи фретинг-процеси як еволюційні, важливо чітко визначити, параметри зміни критеріїв упорядкованості структури твердого тіла та його трибологічних чинників. Моделювання фретинг-

процесу, умов його ініціювання та подальшої еволюції контакту тісно пов'язане зі змінами в розподілі вільних електронів по енергіям, який отримують методом квантової статистики Фермі - Дірака.

На нашу думку розуміння природи фретингу пов'язане з врахування наступних ключових моментів:

- залежності тертя від структури твердого тіла;
- ефекту трибоемісії електронів;
- розрив металічних зв'язків та утворення сильнозбуджених частинок - радикалів у поверхневому шарі;
- механічній деструкції з розхитуванням кристалічних комірок та утворенням дефектів структури;
- поступовому руйнуванню поверхні твердого тіла.

Час руйнування твердого тіла можна розрахувати за допомогою рівняння Журкова:

$$\tau = \tau_0 \exp[(U_0 - \gamma\sigma) / RT], \quad (2)$$

де τ – час до руйнування;

U_0 – енергія розриву хімічного зв'язку;

γ – активаційний об'єм;

τ_0 – частота теплових коливань атомів;

σ – діюча постійна напруга;

R – універсальна газова константа;

T – абсолютна температура.

У нашому випадку кількісне визначення вмісту заліза в спиртовому розчині проводилося за допомогою метода атомно-абсорбційної спектроскопії на спекрофотометрі С-115 ПК. Метод атомно-абсорбційного спектрального аналізу вирізняється високою абсолютною та відносною чутливістю та дозволяє з великою точністю визначати в розчинах біля вісімдесяти елементів з малими концентраціями. Чутливість більшості елементів лежить у інтервалі від 0,005 до 1^{-10} мкг/мл, при цьому використовується від 0,1 до декількох мілілітрів розчину. Водно-спиртові розчини досліджувались на вміст заліза за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометра при $0,1 \times 10^6$, $0,3 \times 10^6$ та $0,7 \times 10^6$ циклах. Вимірювання оптичної густини проводилось полум'яневим методом (використано полум'я ацетилен-повітря, довжина хвилі поглинання 248,3 нм). Виміряна оптична густина випробувального розчину складала від $A_{випр} = 0,005; 0,007; 0,012$. Концентрація заліза C у розчині за калібрувальним графіком розраховували за формулою:

$$C = A_{випр} - A_{хол} / B, \quad (3)$$

де $A_{випр}$ – оптична густина поглинання випробувального розчину;

$A_{хол}$ – оптична густина поглинання холостого розчину;

B – коефіцієнт перерахунку за градувальним графіком.

Методом рентгенофлуоресційного аналізу встановлено, що концентрація заліза в водно-спиртових розчинах змінюється пропорційно від часу перебігу фретингу ($0,1 \times 10^6$, $0,3 \times 10^6$ та $0,7 \times 10^6$ циклів). Концентрація заліза збільшується в залежності від кількості циклів та має наступні значення $0,008$ мг/дм³; $0,012$ мг/дм³; $0,018$ мг/дм³.

Висновки

Проведені дослідження дозволили встановити, що в спиртовому та водно-спиртовому середовищі умови перебігу трибохімічних реакцій дещо інші ніж при контакті з повітрям. Найбільш інтенсивно фретинг проходить за умови присутності води, внаслідок чого спиртовий розчин насичується частинками оксиду заліза та стає світло-бурого кольору. Як видно із зразків, які піддавались фретингу, руйнування поверхні металу в спиртовому середовищі дещо менші ніж при взаємодії з атмосферним середовищем. Частково це пояснюється тим, що для перебігу окисних процесів в спиртовим розчинах необхідна більша енергія активації атомів кисню ніж в середовищі води та на повітрі. Також, як видно з хроматографічних досліджень змінюється мікрокомпонентний склад самого спиртового розчину, крім процесів розкладу проходять реакції утворення більш складних хімічних сполук.

Рухомою силою взаємодії є трибо-емісійні процеси взаємодіючих поверхонь. Трибо-хімічні реакції проходять в трибо-системі, тобто як і в самому металі так і в спиртовому середовищі. Емісія електронів з металу ініціює утворення вільних радикалів в розчині спирту (RCO^{\cdot} ; O^{\cdot} ; H^{\cdot}), які в подальшому утворюють більш складні органічні сполуки. Виривання електронів з поверхні металу в середовище веде до збільшення їх концентрації в середовищі та ініціює протікання трибо-хімічних реакцій, які по своїй

природі суттєво відрізняються від хімічних. Руйнування металу проходить за рахунок розриву металічних зв'язків під дією трибологічних флуктуацій, коли виникають коливання атомів з великою амплітудою та створюють умови для фретингу.

За умов фретингу металевих поверхонь в середовищі спирту, внаслідок трибо - хімічних реакцій змінюється його мікрокомпонентний склад. Це в кінцевому результаті погіршує якість етилового спирту. Отже зменшення різного роду вібраційних процесів, використання нових матеріалів технологічного обладнання, дотримання всіх необхідних стадій очистки та переробки дозволяє отримати кінцевий продукт – етиловий спирт з наперед заданими показниками.

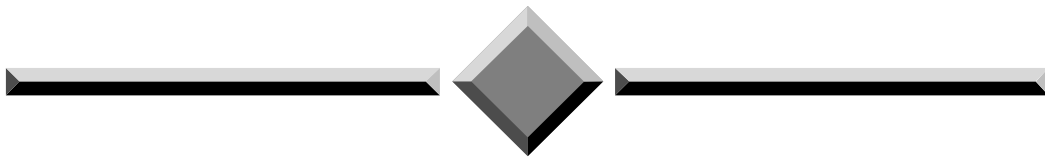
Література

1. Патент на корисну модель. №38036 України, МПК G01M 3/00. Установа для дослідження процесу «напруга-деформація» у механічному контакті з вищою парою для матеріалів та покриттів / Костогриз С.Г., Мисліборський В.В., Ганзюк А.Л., (Україна); заявник і патентовласник Хмельницький нац. ун-т. – u 2008 06157; Заяв. 12.05.2008. Опубл.25.12.2008. Бюл. № 24 – 4 с.

2. Ганзюк А.Л. Практика застосування газорідної хроматографії / А.Л. Ганзюк, О.П. Шелестюк // Криміналістичний вісник: Наук.-практ. зб. – К. : Вид. Дім «Ін Юре», – 2008 – №1(9). – С. 133-137.

3. Czeslaw K. Kajdas Importance of the triboemission process for tribochemical reaction. Tribology International 38, 2005, pp. 337-353.

Поступила в редакцію 14.12.2016



Проблеми трибології
“Problems of Tribology”
E-mail: tribosenator@gmail.com

Hanzyuk A.L., Oleksandrenko V.P., Nesdorovin V.P. **The influence of fretting-processes on the composition of mixtures of alcohol.**

Conducted chromatographic study of the effect of fretting processes in alcohol environments on ScrollPoint the composition of alcohol. and structural changes of the metal surfaces of samples of steel 30ХГСА. Tribo-chemical reactions take place in the tribo-system, i.e. both in metal and in ethanol medium. The emission of electrons from the metal initiates the formation of free radicals in the alcohol solution, which then form more complex organic compounds. The ejection of electrons from metal surface to the environment leads to an increase in their concentration in the medium and initiates the flow of tribo-chemical reactions, which by their nature differ significantly from chemical. The erosion of the metal takes place by rupture of the metal ties under the action tribology fluctuations when there are variations of atoms with large amplitude.

Found that low-amplitude cyclic fluctuations initiate the flow of complex tribo-chemical reactions which from the more simple structure of organic compounds formed more complex and changing ScrollPoint the composition of alcohol, namely increasing the number of ester – tamilanadu that has the most complex structural formula.

Key words: framing-the process of tribo - chemical reaction, scrollpoint the composition of alcohol.

References

1. A patent is on an useful model. №38036 Ukraine, MPK G01M 3/00. Fluidizer research of process «tension-deformation» in a mechanical contact with a higher pair for materials and coverages. Kostogriz S.G., Misliborskiy v.v., Ganzyuk a.l. (Ukraine); a declarant and patentovlasnik is Khmelnytsky nac. un-t. – u 2008 06157; Statements. 12.05.2008. Opubl.25.12.2008. Byul. № 24. 4 p.
2. Hanzyuk A.L., Shelestyuk E.P. The practice of application of gas-liquid chromatography, Kriminalistiki visnuk: Sciences.-pract. zb., K, Type. House "In Yure", 2008, №1(9), pp. 133-137.
3. Czeslaw K. Kajdas Importance of the triboemission process for tribochemical reaction. Tribology International 38, 2005, pp. 337-353.