УДК 661.635+ 621.7.079+543.544.14

А.О. Черемисінова, Д.В. Гура, П.Г. Сорока, В.К. Стеба

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ ТЕХНОЛОГІЧНІ МАСТИЛА ДЛЯ ПРОЦЕСІВ ГАРЯЧОГО ОБРОБЛЕННЯ МЕТАЛІВ ТИСКОМ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Здійснені термодинамічні та кінетичні дослідження процесу одержання високотемпературних технологічних мастил на основі полімерних фосфатів в неізотермічних та ізотермічних умовах, наведені залежності розподілу концентрацій різних форм полімерних фосфатів у часі, в залежності від температури. Досліджено гігроскопічні властивості сумішей полімерних фосфатів натрію і вплив неорганічних добавок на їх коефіцієнти гігроскопічності та технологічні властивості. Розроблена методика розділення суміші фосфатів і визначення кількісного вмісту різних форм полімерних фосфатів у технологічних мастилах. Досліджено дисперсний склад розроблених технологічних мастил і отримана залежність розподілу їх частинок за розмірами.

Вступ

Полімерні фосфати є основним компонентом технологічних мастил. Найбільш перспективною сировиною для отримання різних форм полімерних фосфатів є однозаміщений ортофосфат натрію (МНФ, NaH_2PO_4). Виробництво полімерних фосфатів здійснюється шляхом термічної обробки (дегідратації) однозаміщеного ортофосфату натрію. Розглянутий процес передбачає протікання хімічних перетворень в інтервалі температур 300−1000^{0}С.

Термодинамічні розрахунки виконані з метою вивчення умов утворення, максимальної кількості різних форм полімерних фосфатів, в рівноважному стані. Проводили їх за допомогою програмного комплексу АСТРА 4.0 в інтервалі температур 300−1500 К при тиску 0,1−1,0 МПа в атмосфері повітря, кисню та азоту [1]. При розрахунках конденсовані речовини розглядали у вигляді окремих фаз. Газову фазу розглядали як суміш ідеальних газів. У конденсованому стані враховували NaH_2PO_4, $NaPO_3$, $Na_2H_2P_2O_7$, $Na_3P_3O_9$, $Na_6P_6O_{18}$, P_4O_{10}. У газовій фазі враховували: P_4O_{10}, H_2O, N_2, O_2, NO, P_2O_5.

Одержано температурні залежності рівноважного складу технологічних мастил, що відповідають процесу термічної дегідратації NaH_2PO_4. На основі термодинамічних розрахунків процесу високотемпературної дегідратації натрію ортофосфату однозаміщеного в середовищі повітря при співвідношенні масової витрати повітря та вихідної сировини W=1 встановлено, що з даного виду сировини можна отримувати продукти на основі піро- і метафосфатів натрію. При цьому температурні інтервали отримання максимальної концентрації вказаних полімерних фосфатів наступні: $Na_2H_2P_2O_7$ − 500−550 К, $NaPO_3$ − 300−600 К, $Na_3P_3O_9$ − 700−750 К, $Na_6P_6O_{18}$ − 900 К.

Досліджено, що зміна тиску не впливає на концентрації конденсованої фази, температурні інтервали їх утворення та енерговитрати на одиницю цільового продукту, збільшення співвідношення масових витрат повітря та сировини, призводить до зменшення концентрацій компонентів конденсованої фази, а зі зменшенням співвідношення температурні інтервали одержання полімерних фосфатів зсуваються в бік більш низьких температур, збільшуються концентрації компонентів конденсованої фази та спостерігається відсутність газоподібного NO у складі газової фази. При здійсненні високотемпературної дегідратації в середовищі азоту, концентрації компонентів конденсованої фази збільшуються, але спостерігається утворення великої кількості компонентів газової фази, а при протіканні процесу в середовищі кисню концентрації компонентів конденсованої фази зменшуються. Зміна складу газового середовища не впливає на енерговитрати одержання цільового продукту.

Таким чином, процес високотемпературної дегідратації доцільно виконувати у повітряному середовищі зі співвідношенням масових витрат повітря та сировини 0,5:1,0 та під тиском 0,1 МПа.

Досліджено процес термічної дегідратації кристалогідрату натрію ортофосфату однозаміщеного з одержанням високотемпературних мастил в ізотермічних та неізотермічних умовах. Запропоновано схему хімічного перебігу процесу та розраховані кінетичні параметри кожної стадії процесу методом неізотермічної кінетики з урахуванням умов постійної швидкості змінення температури

© А.О. Черемисінова, Д.В. Гура, П.Г. Сорока, В.К. Стеба, 2013

Таблиця 1

Хімічні реакції і кінетичні константи термічної дегідратації $NaH_2PO_4 \cdot 1{,}3H_2O$

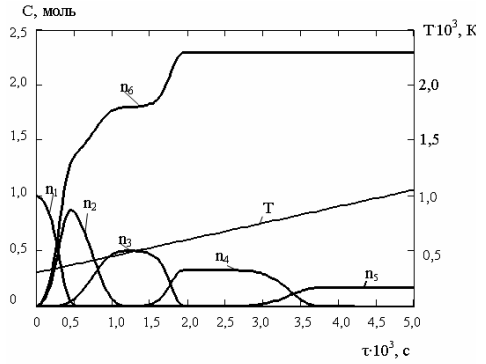
Хімічні реакції	T_s, К	Предекспоненційний множник, k_0, $с^{-1}$	Енергія активації, Е, кДж/моль
$NaH_2PO_4 \cdot 1{,}3H_2O = NaH_2PO_4 + 1{,}3H_2O$	366	$1{,}81 \cdot 10^4$	44,990
$NaH_2PO_4 = ½Na_2H_2P_2O_7 + ½H_2O$	461	63,31	37,460
$½Na_2H_2P_2O_7 = {}^1/_3Na_3P_3O_9 + ½H_2O$	615	$6{,}85 \cdot 10^{11}$	163,520
${}^1/_3Na_3P_3O_9 = {}^1/_6Na_6P_6O_{18}$	903	$15{,}37 \cdot 10^6$	165,415

[2]. Результати здійснених досліджень наведені в табл. 1.

З урахуванням прийнятих позначень (табл. 2) розроблено математичну модель процесу, яка складається з шести рівнянь, з яких чотири диференційні (маємо 4 хімічні реакції) та два алгебраїчних, складені на підставі рівнянь матеріального балансу [2].

Після підстановки кінетичних констант в диференційні рівняння та рішення системи рівнянь на ЕОМ методом Рунге-Кутта було отримано залежність розподілу концентрацій полімерних фосфатів у часі (рисунок).

Аналіз кривих (рисунок) показав, що повне перетворення $NaH_2PO_4 \cdot 1{,}3H_2O$ в $Na_6P_6O_{18}$ відбувається стадійно і закінчується при 900–910 К за $3{,}6 \cdot 10^3$ с при швидкості нагрівання зразка 0,17 $К \cdot с^{-1}$, коли кількість $Na_6P_6O_{18}$ залишається сталою при подальшому підвищенні температури.



Розподіл концентрацій компонентів процесу термічної дегідратації $NaH_2PO_4 \cdot 1{,}3H_2O$ у часі при швидкості нагрівання зразка 0,17 $К \cdot с^{-1}$

Таблиця 2

Приняті позначення компонентів

Речовина	Позначення
$NaH_2PO_4 \cdot 1{,}3H_2O$	n_1
NaH_2PO_4	n_2
$Na_2H_2P_2O_7$	n_3
$Na_3P_3O_9$	n_4
$Na_6P_6O_{18}$	n_5
H_2O	n_6

При цьому одержання $Na_6P_6O_{18}$ з $NaH_2PO_4 \cdot 1{,}3H_2O$ проходить стадії одержання NaH_2PO_4, $Na_2H_2P_2O_7$ та $Na_3P_3O_9$.

Для визначення похибки в розрахунках Е та k_0 було виконано порівняння експериментальних і розрахункових даних ступеня перетворення $NaH_2PO_4 \cdot 1{,}3H_2O$ (а). Розрахункові дані отримані в результаті рішення системи рівнянь, розробленої математичної моделі, а експериментальні, розраховувались за даними дериваторами термічної дегідратації $NaH_2PO_4 \cdot 1{,}3H_2O$ [2]. Порівняння експериментальних і розрахункових даних ступеня перетворення $Na_6P_6O_{18}$ з $NaH_2PO_4 \cdot 1{,}3H_2O$ показало, що значення Е та k_0 розраховані правильно.

Здійснені дослідження кінетики процесу нагрівання МНФ у неізотермічному режимі дозволяють визначити умови одержання необхідного складу технологічних мастил при здійсненні температурної дегідратації шляхом розпилення розчину МНФ в об'єм розпилюючої сушарки. Однак, для визначення технологічних параметрів одержання технологічних мастил різного складу методом пічної технології необхідно дослідити ізотермічний процес оброблення МНФ при різних температурах. Склад продуктів високотемпературної дегідратації залежить, як від температури, так і тривалості процесу [3].

Експериментально встановлено, що при 220^0С процес ізотермічної дегідратації натрію ортофосфату однозаміщеного протікає з високою селективністю й утворенням тільки натрію дигідропірофосфату ($Na_2H_2P_2O_7$) та завершується протягом 40 хв.

За складнішим механізмом протікає дегідратація МНФ при 420^0С.

Утворення $Na_3P_3O_9$ протікає в три періоди:

– індукційний (0–10 хв), який характерний для початкового періоду дегідратації і характеризується зневодненням та утворенням $Na_2H_2P_2O_7$

– швидкого зростання вмісту $Na_3P_3O_9$ (10–20 хв);

– повільного зростання вмісту $Na_3P_3O_9$ в сольовій системі (20–120 хв), який пов'язаний з переходом процесу дегідратації в дифузійну область.

На протікання процесу утворення $Na_6P_6O_{18}$ з МНФ в ізотермічних умовах при температурі 630^0С накладаються побічні реакції, що протікають з утворенням $Na_2H_2P_2O_7$ та $Na_3H_2P_3O_{10}$ (натрію триполіфосфату). Вміст $Na_2H_2P_2O_7$ у зразку за перші 2,5 хв досягає максимуму і зменшується

до 8% протягом часу, що пов'язано з його переходом у $Na_3P_3O_9$ та частково у $Na_3H_2P_3O_{10}$.

Високотемпературна дегідратація $NaH_2PO_4 \cdot 1{,}3H_2O$ при 500−630^{0}С протікає з утворенням максимальної кількості $Na_6P_6O_{18}$ вже за 10 хв.

Розроблено методику кількісного визначення орто-, піро-, триполі- та метафосфатів у складі технологічних мастил методом елюентної іонообмінної хроматографії. Для визначення оптимальних умов хроматографічного розділення іонів вивчали сорбцію іонів іонообмінними смолами. Розраховували коефіцієнти розподілу та встановили, що коефіцієнти розподілу іонів в аніоніті збільшується в ряду орто-, піро-, триполі- і метафосфати [4]. Підбір оптимальних умов здійснення хроматографування суміші фосфатів здійснювали експериментальним шляхом. Як хроматографічну колонку в роботі використовували скляну колонку діаметром 15 мм та довжиною 90 мм, як іонообмінну смолу − аніоніт IF-23 виробництва ДП ,,Смоли'' м. Дніпродзержинськ. Здійснені дослідження залежності швидкості вимивання орто-, піро-, триполі-, метафосфатів від pH, концентрації та об'єму елюенту, який був пропущений крізь колонку. Встановлено, що максимального розділення суміші вдалося досягти при pH елюенту 5,6−5,8, об'ємі − 200 см^3 та збільшенні концентрації елюенту від 0,1 М до 0,4 М KCl.

Здійснені дослідження сорбційної здатності технологічних мастил та розраховані їх коефіцієнти гігроскопічності. Встановлено, що вони відповідають класу гігроскопічних сумішей і потребують введення добавок, які зменшують їх коефіцієнти гігроскопічності та покращують технологічні властивості. В якості таких добавок запропоновано тетраборат натрію кристалогідрат, який зменшує коефіцієнт гігроскопічності (γ) технологічних мастил на основі полімерних фосфатів на 18−20%, а також натрію сульфат, який зменшує γ на 23−25% та забезпечують їх протикорозійними й антифрикційними властивостями та властивостями антиоксидантів [5].

Здійснені дослідження дисперсного складу розроблених технологічних мастил на основі полімерних фосфатів, модифікованих натрію тетраборатом і сульфатом. Отримані залежності розподілу часток за їх розміром [6]. Встановлено, що розроблені технологічні мастила відносяться до монодисперсних систем, з мінімальним розміром частинок 0,715 мкм, максимальним − 7,15 мкм та найбільш вірогідним 2,86 мкм.

Здійснені промислові випробування розроблених технологічних мастил. Ефективність фосфатних мастил вивчали в умовах ВАТ «ІНТЕРПАЙП Нижньодніпровський трубопрокатний завод» [7]. В результаті промислових випробувань було здійснено порівняльний аналіз якості продукції, одержаної з використанням NaCl та розроблених технологічних мастил ВТС. Використання розроблених технологічних мастил забезпечує процес дезоксидації внутрішньої поверхні труби, що протікає з розм'якшенням вторинної окалини і утворенням змішаних фосфатів натрію-заліза, які плавляться конгруентно та мають задовільні антифрикційні властивості, що підтверджується мінімальним зношуванням оправок, на відміну від NaCl.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Черемисинова А.А., Сорока П.И., Стеба В.К.* Термодинамический анализ процесса получения полимерных фосфатов из однозамещенного ортофосфата натрия // Хімія і сучасні технології : Матеріали V Міжнар. науково-технічної конф. студентів, аспірантів та молодих вчених. − Дніпропетровськ. − 2011. − С.103.

2. *Исследование* химизма и кинетики процесса получения гексаметафосфата натрия из однозамещенного двухводного ортофосфата / Черемисинова А.А., Сорока П.И., Волкова С.А., Стеба В.К., Степневская Я.В. // Вестник Нац. техн. ун-та «ХПИ». − Харьков. − 2010. − № 11. − С.152-163.

3. *Кинетика* изотермического процесса получения полимерных фосфатов из однозамещенного ортофосфата натрия / А.А. Черемисинова, П.И. Сорока, В.К. Стеба, Я.В. Степневская // Вопр. химии и хим. технологии. − 2011. − № 2. − С.114-117.

4. *Розробка* методики визначення кількісного складу високотемпературних технологічних мастил на основі неорганічних полімерних фосфатів методом елюентної іонообмінної хроматографії / А.О. Черемисінова, Я.В. Степневська, В.К. Стеба, П.Г. Сорока // // Вопр. химии и хим. технологии. − 2009. − № 6. − С.100-103.

5. *Исследование* гигроскопических свойств смесей фосфатов используемых в пищевой промышленности / Я.В. Степневская, Е.Г. Кольцова, И.Н. Малеванная, А.А. Черемисинова // Вопр. химии и хим. технологии. − 2009. − № 4. − С.189-192.

6. *Черемисінова А.О., Сорока П.Г, Стеба В.К.* Дослідження дисперсного складу технологічних мастил на основі полімерних фосфатів // Збірник наукових праць Одеської нац. академії харчових технологій (ОНАХТ). − 2012. − № 41. − С.206-211.

7. *Опытно-промышленное* производство и результаты испытаний фосфатных смазок для процессов горячей обработки металлов давлением / А.А. Черемисинова, П.И. Сорока, В.К. Стеба, Я.В. Степневская // Збірник наукових праць Одеської нац. академії харчових технологій (ОНАХТ. − 2011. − № 39/2. − С.86-91.

Надійшла до редакції 19.04.2013