

# ПЕРЕРОБЛЕННЯ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН OIL AND GAS PROCESSING

## РОЗРОБЛЕННЯ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДНИХ МІКРОЕМУЛЬСІЙНИХ МАСТИЛЬНО-ХОЛОДИЛЬНИХ РІДИН НА ОСНОВІ БІОКОМПОНЕНТІВ

*Лариса Бодачівська*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України*

*Мурманська 1, Київ, 02094, Україна, тел./факс: (044) 559-60-59, bodach@ukr.net*

Будь-які механічні зміни в процесі оброблення металів проводять з використанням мастильно-холодильних рідин (МХР). Як правило, це багатофункціональні матеріали, які забезпечують під час металообробки видалення металевих уламків з робочої зони, охолодження оброблюваних деталей та інструментів при запобіганні їхньому зношуванню і корозії. Використання МХР дозволяє підвищити продуктивність, точність і чистоту обробки, а в багатьох випадках, зменшує тривалість і кількість виробничих операцій [1, 2].

За хімічним складом і розчинністю, МХР класифікують як рідини на оливній чи водній основі [3]. Основою перших, зазвичай є мінеральні або рослинні олії з різними функціональними добавками, тоді як другі, є емульсіями оливи у воді, стабілізовані міцелярними розчинами водорозчинних поверхнево-активних речовин (ПАР) [4-7]. МХР на водній основі (ВМХР) – найбільш перспективні для промислового застосування завдяки меншій токсичності, пожежобезпечності, добрим охолоджуючим властивостям і доступності вихідних компонентів [1, 3, 7]. Водночас вони мають незадовільну стійкість при зберіганні та недостатні трибологічні характеристики, що звужує їх застосування [3]. У зв'язку з викладеним, розроблення стійких в часі ВМХР з поліпшеними якостями є актуальним народногосподарським завданням.

Одними з найбільш перспективних ВМХР є мікроемульсії. Це високодисперсні системи, які містять нанорозмірні краплі дисперсної фази і, на відміну від макроемульсій, стійкі в часі, оскільки мають як кінетичну, так і термодинамічну стабільність. Цей ефект стабілізації є наслідком наднизького міжфазного натягу на межі поділу вода – олива, який досягається компаундуванням різних ПАР. Вибір ПАР та склад мікроемульсій – головні чинники досягнення властивостей, необхідних для конкретних видів обробок та умов їх проведення [1].

Спроби застосування водних мікроемульсій в операціях металообробки показали як їх ефективність, так і технологічні недоліки [1-3]. Незважаючи на високу колоїдну стабільність, охолоджуючу здатність та стійкість до мікробіологічного впливу, ВМХР розроблюють з використанням високовартісних матеріалів, що робить їх неконкурентними на ринку [3]. З іншого боку, протизадирні та антифрикційні добавки, які зазвичай включають до складу дисперсної фази мікроемульсій, є токсичними речовинами, що викликає занепокоєння з боку усталеності їх застосування.

На теперішній час в галузі мастильних матеріалів чільне місце займають органічні полісульфани. Ці сульфуровмісні сполуки є ефективними трибологічними добавками, які взаємодіють з поверхнею металу і запобігають їхньому зношуванню під час обробки. Крім

того, на відміну від фосфоро- чи хлоровмісних аналогів, полісульфани мають високий ступінь біорозкладання і не завдають шкоди навколишньому середовищу [8].

Метою запропонованої роботи є розроблення та вивчення властивостей «зелених» мікроемульсійних МХР на основі сульфуровмісних функціональних додатків з доступної відновлювальної сировини.

### Експериментальна частина

Для отримання мікроемульсійних МХР було використано наступні компоненти:

- Ø Нонілфенол етоксильований 10-ма молями етиленоксиду NP-10, як базову ПАР.
- Ø Триетаноламін (ТЕА), як співПАР, інгібітор корозії та інгібітор бактеріологічних процесів.
- Ø Бензойна, саліцилова, борна кислоти, як співПАР і інгібітор корозії.
- Ø Сульфуровмісні етилові естери жирних кислот з масовою часткою сульфуру 10 або 30% (10S-ЕЕЖК і 30S-ЕЕЖК, відповідно), як протизадирний додаток і модифікатор тертя.
- Ø Відходи гліцерину (ВГ) від виробництва біодизельного палива, як співПАР-стабілізатор і охолоджуючий агент.

S-ЕЕЖК і ВГ отримано з нерафінованої ріпакової олії з високим вмістом ерукової кислоти (44 %) за методикою, описаною в роботі [9]. Обрана олія є нехарчовою, а тому її застосування для технічних потреб є узгодженим з принципами сталого розвитку та раціонального використання природних ресурсів [10].

Мікроемульсійні ВМХР отримано шляхом послідовної підготовки та перемішуванням розчинів або дисперсій, описаних вище компонентів. Спочатку було розчинено 1,0 г NP-10 в 6,5 г демінералізованої води, потім додано 1,4 г ТЕА, 0,7 г 10S-ЕЕЖК і 0,4 г ВГ. Цю дисперсію було змішано при кімнатній температурі протягом 2 хв, до утворення стійкої емульсії. На другому етапі, 0,04 г бензойної, саліцилової чи борної кислот розчинено у 90 г дистильованої води. Нарешті, цільову ВМХР отримано змішуванням приготовлених вихідних компонентів і їх перемішуванням впродовж 2-3 хв. За аналогічною методикою розроблено мікроемульсії з додаванням 30S-ЕЕЖК. Однак, в цьому випадку масову частку NP-10 і сульфурованих естерів жирних кислот було зменшено в два рази.

Для порівняння і оцінки якості розроблених мікроемульсій МХР було розроблено аналог МХР, згідно патенту [11], з використанням сульфурованого свинячого жиру з масовою часткою сульфуру 16 % (16S-СЖ), як трибологічної добавки і неоексанової кислоти, як співПАР.

Корозія сталі в середовищах розробленої мікроемульсії ВМХР була оцінена за допомогою методики, наведеної в [12]; трибологічні властивості, такі як навантаження зварювання і критичне навантаження, відповідно  $P_{кр}$  і  $P_{зв}$ , були протестовані з використанням чотирьохкулькової машини тертя за ГОСТ 9490. Всі інші характеристики (густина, в'язкість, рН) вимірювали за допомогою стандартних методів.

Склад і характеристика розроблених МХР наведені в таблиці.

### Результати досліджень та їх обговорення

Розроблені мікроемульсії (зразки 2-5, таблиця) – прозорі рідини, стабільні в часі навіть після нагрівання за температури 80-90 °С. На противагу цьому, аналог з сульфурованого твердого жиру і неоексанової кислоти (зразок 1), утворює каламутну макроемульсійну систему, яка стабільна лише протягом декількох днів. Ця різниця в стійкості є наслідком складу і властивостей основних компонентів. Перш за все, це

зумовлено сульфурвмісною добавкою, яка є частиною дисперсної фази, як наслідок високої гідрофобності 16S-LO. Сульфурований жир є твердою речовиною з температурою топлення понад 35 °С. Тому солюбілізація сульфурованого жиру ускладнена і вимагає інтенсивного механічного перемішування (8000-10000 об./хв) або попереднього плавлення, що в обидвох випадках призводить до витрат енергії, ПАР та утворення нестабільної емульсії.

### Композиційний склад і характеристика ВМХР

No	Склад, мас. частка, %					Властивості					
	NP-10	TEA	ВГ	Трибологічний додаток – вміст	Кислота – вміст	В'язкість, мм <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	Густина, кг·м <sup>-3</sup>	pH	Корозія сталі	$P_{кр}$ , Н	$P_{зв}$ , Н
1	10,0	18,0	–	16-СЖ – 6,8	Неодеканова – 0,40	52,95	1030	10,2	Немає	1098	1235
2	1,0	1,4	0,4	10S-ЕЕЖК – 0,7	Бензойна – 0,04	1,59	1043	9,1	Немає	1303	1381
3	1,0	1,4	0,4	10S-ЕЕЖК – 0,7	Саліцилова – 0,04	1,22	1040	9,2	Немає	1235	1303
4	1,0	1,4	0,4	10S-ЕЕЖК – 0,7	Борна – 0,04	1,47	1047	9,3	Немає	1098	1303
5	0,5	1,4	0,4	30S-ЕЕЖК – 0,35	Саліцилова – 0,03	–	–	9,3	Немає	1235	1960

$P_{кр}$  = критичне навантаження.  $P_{зв}$  = навантаження зварювання.

Заміна сульфурованого твердого жиру на рідкий S-ЕЕЖК виключає цей недолік і дозволяє легко емульгувати систему за помірного перемішування (2000-4000 об./хв). З іншого боку, мікроемульсії, приготовлені з S-ЕЕЖК, мають такі ж або вищі трибологічні властивості, за відомі емульсії на основі 16S-LO. Цей факт, мабуть, асоціюється з труднощами адитивної хемосорбції ПАР з об'ємної фази на поверхню металу, через високу полярність води, підвищеного поверхневого натягу і в'язкості. На противагу цьому, мікроемульсії з наднизьким міжфазним натягом і помірною в'язкістю не тільки не перешкоджають, а навіть сприяють контакту між дисперсною фазою і поверхнею металу.

Ще одним фактором, який визначає ефективність ВМХР, є концентрація і хімічна структура сірковмісної добавки. S-ЕЕЖК являє собою суміш лінійних і циклічних органічних полісульфанів [13]. Проте, збільшення вмісту сірки викликає зростання довжини і кількості полісульфанових ланцюгів. В результаті, ці групи полегшують трибохімічну взаємодію і значно зменшують зношування металевих поверхонь тертя. Це твердження знаходить своє відображення в значеннях  $P_{кр}$  і  $P_{зв}$ . Як видно з таблиці, зразок 5, отриманий з 30S-ЕЕЖК забезпечує більш високі протизношувальні і протизадирні характеристики за більш низьких концентрацій.

Подальші дослідження показали, що додавання органічних або неорганічних кислот суттєво впливають на стабільність і властивості дисперсій. При виборі складу ВМХР встановлено, що системи, приготовлені без кислот в цілому являють собою емульсії. Проте, висока основність ВМХР викликає осадження сірки, оскільки сульфани нестійкі за підвищених pH [14-17]. Це означає, що кислоти, вірніше їх солі, відіграють роль співПАР і pH-регуляторів, які зменшують поверхневий натяг, дозволяють отримати мікроемульсії, запобігають деградації сульфанив і появи вільної сірки. З іншого боку, встановлено, що варіювання кислот по-різному впливає на трибологічні властивості. Серед досліджених

зразків, мікроемульсійні МХР з бензойною кислотою виявилися найбільш ефективними за показниками високих значень  $P_{кр}$  і  $P_{зв}$ .

Окрім описаних компонентів, слід відзначити позитивний вплив ВГ на формування і стабільність мікроемульсій. Сам гліцерин є охолоджуючим агентом і стабілізатором різних дисперсних систем, особливо гелів [18]. ВГ від виробництва естерів жирних кислот включає в себе і домішки солей жирних кислот і ацилгліцеридів, які надають йому емульгуючих і стабілізуючих властивостей. Отже, ВГ є комплексним додатком, який покращує умови отримання мікроемульсій і подовжує їх термін зберігання.

В підсумку, потрібно відзначити промислову значимість розроблених композицій. Етоксильований нонілфенол і ТЕА є поширеними і недорогими компонентами, які забезпечують отримання стійких, некорозійних водних дисперсних систем для операцій металообробки. Заміна сульфурованого твердого жиру на рідкі сульфуровмісні етилові естери жирних кислот полегшує процес приготування мікроемульсій за зниження енергетичних і матеріальних витрат, що зможе забезпечити металообробку галузь доступними ВМХР з підвищеними трибологічними характеристиками. Нарешті, додавання ВГ від виробництва біодизельного палива, як емульгатора і стабілізатора мікроемульсій, є новим напрямком використання й утилізації одного з масштабних побічних продуктів, які, безумовно, прокладають рух до організації безвідходного виробництва паливно-мастильних матеріалів на шляху сталого розвитку 21-го століття.

#### Література.

- [1] Astakhov V.P., Joksch S.: *Metalworking fluids (MWFs) for cutting and grinding*, Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2012.
- [2] Brinksmeier E., Meyer D., Huesmann-Cordes A.G., Herrmann C.: *CIRP Annals – Manufacturing Technology*, 2015, 64, 605-628.
- [3] Totten G.E.: *Fuels and lubricants handbook: technology, properties, performance, and testing*, West Conshohocken, ASTM International, 2003.
- [4] Satheesh Kumar B., Padmanabhan G., Vamsi Krishna P.: *Journal of Manufacturing Science and Technology*, 2015, 3(1), 1-9.
- [5] Burton G., Goo C.-S., Zhang Y., Jun M.B.G.: *Journal of Manufacturing Processes*, 2014, 16(3), 405-413.
- [6] Lawal S.A., Choudhury I.A., Nukman Y.: *Journal of Cleaner Production*, 2013, 66, 1-9.
- [7] Pawlak Z., Klamecki B.E., Rauckyte T., Shpenkov G.P., Korkowski A.: *Tribology International*, 2005, 38, 1-4.
- [8] Cristano A.: *NLGI Spokesman*, 2000, 64, 22.
- [9] Поп Г.С., Бодачівський Ю.С. та ін.: Пат. України, № 106566 С2, 2014, Бюл. № 17.
- [10] Поп Г.С., Бодачівський Ю.С., Сафронов О.І.: *Каталіз і нафтохімія*, 2016, 25, 62-68.
- [11] Krueger M., Byers J., Turchin H.: *Pat. EU, No 0656415 A1*, 1995, *Bull.* 95/23.
- [12] Энтелис С.Г., Берлинер Э.М.: *Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием: справочник*, Машиностроение, Москва, 1995.
- [13] Бодачівський Ю.С., Поп Г.С., Головченко О.В.: *Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія*, 2016, 24(2), 62-72.
- [14] Steudel R.: *Chemical Reviews*, 2002, 102, 3905-3946.
- [15] Железний Л.В., Поп Г.С., Донець О.Є., Папейкін О.О., Бодачівська Л.Ю., Венгер І.О. *Хімічна промисловість України*, 2015, 3, 64-67.
- [16] Development of compositions of urea greases on aminoamides of fatty acids / L. Zheleznyi, G. Pop, O. Papeykin, I. Venger, L. Bodachivska. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017, (87), 9-15.
- [17] Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Донець О.О. *Збірник наукових праць УІІ-ої науково-технічної конференції "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості"*. м.Львів: Національний університет „Львівська політехніка”, 2016, 139.
- [18] Boral S., Bohidar H.B.: *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(24), 7113-7121.