

ВИБІР ОЛИВНОЇ ОСНОВИ МАСТИЛЬНИХ РІДИН ДЛЯ ФОРМУВАННЯ СКЛОВИРОБІВ

Ї Сабан І.І., Гринишин О.Б., 2013

Охарактеризовано товарні мінеральні оливи, вироблені в Україні, а також прямогонні оливні дистилати і екстракти оливного виробництва, які можуть бути використані як оливна основа мастильних рідин для формування скловиробів. Встановлено, що найкращі властивості мають нафтові оливи MS-20 та I-40.

Ключові слова: мастильна рідина, формування скла, оливна основа, екстракт.

The characteristics of the commercial mineral oils produced in Ukraine, as well as straight-run oil distillates and extract of oil production is described. The mentioned products may be used as oil base of lubricants to form glassworks. The oils MS-20 and I-40 are found to be the best.

Key words: lubricant, glass forming, oil base, extract.

Постановка проблеми. Скляну тару широко застосовують у різних галузях промисловості і побуту: харчовій, медичній, хімічній. Вона має широкий асортимент, добре зберігає товар, нетоксична, екологічно безпечна, а також придатна до багаторазового використання. Виготовляють склотару на спеціальних формувальних машинах у прес-формах. Для одержання високоякісної продукції необхідно періодично змащувати металеві форми спеціальними мастильними рідинами. Їхнє використання дає можливість запобігати прилипанню скла до металу, знизити коефіцієнт тертя між склом і формою, попередити утворення дефектів, подряпин на скляних виробках. Оскільки в Україні не виробляють мастильних матеріалів для прес-форм, всі заводи змушені використовувати дорогі імпортні продукти. Окрім того, мастила, які використовують більшість вітчизняних підприємств, мають низку санітарно-гігієнічних недоліків. Тому проблема розробки вітчизняної високоефективної мастильної рідини для змащування склоформ є доволі актуальною.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Мастильні речовини є невід’ємним елементом процесу формування скловиробів. Вони забезпечують чистоту поверхні, дають можливість покращити умови праці, а іноді зменшити кількість технологічних операцій [1]. Залежно від основного компонента мастильні рідини для формування скловиробів поділяють на:

- мастила на оливній основі – графітові та вуглеводневі;
- мастила на силіконовій основі;
- мастила на водній основі.

Недоліком мастильних рідин на силіконовій та водній основах є недостатні змащувальні властивості. Крім цього, щоб забезпечити вимоги технологічного процесу, для силіконових мастильних рідин перед нанесенням на форму необхідна попередня підготовка поверхні, за допомогою створення підшару відповідного складу [2].

Сьогодні найпоширенішими є мастильні рідини на графітовій основі марки Kleenmold, які дають можливість одержати якісну продукцію, зменшити кількість дефектних одиниць продукції, а також підвищити швидкість роботи склоформувальних машин [3]. Недоліком графітових мастильних рідин є те, що вони характеризуються недостатніми змащувально-охолоджувальними властивостями, витрачаються в доволі великих кількостях, що призводить до забруднення промислових приміщень. Крім цього спостерігається осадження графіту в процесі зберігання мастильних рідин, а також у комунікаційних лініях, що ускладнює їхню подачу до місць використання.

Нами запропоновано замість змащувальних рідин на графітовій основі, які мають низький коефіцієнт тертя, високу теплостійкість за робочої температури, є достатньо дорогими, використовувати вуглеводневі мастильні матеріали. Основою таких мастильних рідин є товарні мінеральні оливи або оливні фракції, отримані під час переробки нафти. Саме від вибору вуглеводневої основи мастильних рідин найбільшою мірою залежить їхня якість.

Мета роботи – вивчити фізико-хімічні властивості товарних олив, а також інших продуктів оливного виробництва, які потенційно можуть бути використані як оливна основа для мастильних рідин, що використовують в процесі формування скловиробів, та здійснити вибір оптимальної оливної основи.

Експериментальна частина. Мінеральні оливи на нафтопереробних заводах отримують з нафт різного походження: починаючи з унікальних малосіркових малопарафіністих нафт і закінчуючи смолистими нафтами з високим вмістом поліциклічних ароматичних вуглеводнів та інших сполук, які погіршують якість оливних дистилятів. Під час вибору об'єктів дослідження враховували відомі положення про вплив будови груп вуглеводнів на якість товарних олив, а також доступність та дешевизну олив.

Проведено аналіз товарних мінеральних олив, випущених нафтопереробною промисловістю України, а також прямогонних оливних дистилятів та побічних продуктів оливного виробництва. Для вивчення можливого використання як базового компонента для виробництва мастильних матеріалів, що будуть використані у виробництві склотари, було вибрано:

- моторну оливу МС-20 (ПАТ “Укртатнафта”, м. Кременчук Полтавської обл.);
- індустриальні оливи І-12 та І-40 (ПАТ “Укртатнафта”, м. Кременчук Полтавської обл.);
- прямогонні оливні дистиляти М-1, М-2, М-3, М-4 (Шебелинське ВПГКН, с. Андріївка, Балаклійського р-ну Полтавської обл.);
- екстракт селективного очищення залишкових олив (ПАТ “Укртатнафта”, м. Кременчук Полтавської обл.).

Для всіх проб визначали густину пікнометричним методом, показник заломлення за допомогою рефрактометра, молекулярну масу кріоскопічним методом, в'язкість за температур 50 і 100 °С віскозиметричним методом, температуру спалаху у приладі відкритого типу, та проводили кільцевий аналіз за стандартним методом n-d-M [4].

Груповий вуглеводневий склад олив вивчали за хроматографічним методом. Як адсорбент використовували силікагель марки АСК. Розділення оливи здійснювали у хроматографічній колонці завдовжки 1600 мм, діаметром 15 мм. У колонку зважували 200 г силікагелю, попередньо висушеного за температури 300 °С у муфельній печі. Наважку оливи розбавляли петролейним ефіром у співвідношенні 1:3. Фракції вуглеводнів вимивали петролейним ефіром та бензолом, а смолисті речовини десорбували спирто-бензольною сумішшю [4]. Результати досліджень показані в табл. 1–3.

Обговорення результатів досліджень. Як показали результати досліджень, основу товарних олив (табл. 1) становлять парафіно-нафтеніві вуглеводні, їх вміст в оливах змінюється у межах від 67,19 % мас. до 77,75 % мас. Характерною особливістю індустриальної оливи І-40 є наявність незначної кількості смолистих речовин (0,53 % мас.). Потрібно очікувати, що їх наявність буде

причиною надмірного коксоутворення на змащеній металевій поверхні. В оливах I-12 та МС-20 смоли відсутні.

Таблиця 1

Характеристика товарних олив

Показник	I-12	I-40	МС-20
Фізико-хімічна характеристика			
Густина, r_4^{20} , г/см ³	0,8691	0,8957	0,8935
Молекулярна маса	339	345	535
Показник заломлення, n_D^{20}	1,4831	1,4919	1,4938
В'язкість, мм ² /с, за температури, °С			
50	12,32	38,14	114,2
100	3,74	8,11	17,10
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	188	204	232
Структурно-груповий склад за методом n-d-M			
Вміст вуглецю в ароматичних кільцях, % C _a	6,77	14,26	6,04
Вміст вуглецю в нафтових кільцях, % C _n	36,91	32,11	32,99
Вміст вуглецю в парафінових ланцюгах, % C _p	56,32	53,63	60,97
Кількість ароматичних кілець в молекулі, K _a	0,28	0,60	0,40
Кількість нафтових кілець в молекулі, K _n	1,91	1,80	2,87
Груповий вуглеводневий склад, % мас.			
Парафіно-нафтові, n_D^{20} до 1,49	73,15	67,19	77,75
Ароматичні моноциклічні, $n_D^{20} = 1,49-1,53$	12,79	25,3	16,98
Ароматичні біциклічні, $n_D^{20} = 1,53-1,59$	14,12	4,41	4,55
Ароматичні біциклічні, $n_D^{20} > 1,59$	–	2,57	0,72
Асфальто-смолисті речовини	–	0,53	–

Від вмісту ароматичних вуглеводнів, що містяться в досліджуваних оливах у кількості 22,25–32,28 % мас, залежать такі показники оливної основи: стабільність до окиснення; термічна стабільність; в'язкісно-температурні властивості; канцерогенність. Ароматичні вуглеводні інгібують окиснення нафтенів. Їхня дія тим ефективніша, чим більшою є кількість циклів у молекулі. Оливи, майже однакового складу, але різної в'язкості, мають різний вплив на технологічні властивості мастильних рідин. Зокрема, із збільшенням в'язкості зростає змащувальна здатність, але і збільшується схильність до нагароутворення. Наявність великої кількості легких фракцій в оливі призведе до утворення диму і оливного туману, що значно погіршить умови роботи обслуговуючого персоналу. Тому індустріальну оливу I-12 не рекомендовано використовувати як основу для одержання мастильних рідин.

До олив однакової в'язкості можуть ставитись вимоги щодо хімічного вуглеводневого складу. Використання як основи глибокоочищених олив з низьким вмістом поліциклічних ароматичних вуглеводнів дасть змогу, на нашу думку, досягти високих технологічних показників отриманої мастильної рідини. В'язкість і груповий вуглеводневий склад нафтової основи мають вагомий вплив на найважливіші технологічні параметри формування скловиробів. Змащувальна здатність олив підвищується із збільшенням їхньої молекулярної маси. З іншого боку, у цьому разі погіршується їхнє розпилювання, підвищується товщина змащувальної поверхневої плівки і як результат зростає витрата мастильної рідини. Отже, з огляду на фізико-хімічні властивості структурно-групового та групового вуглеводневого складу, для одержання мастильних рідин можна використовувати оливи I-40 та МС-20.

Вивчено також властивості і склад прямогонних оливних дистилатів (табл. 2) і екстракту селективного очищення залишкових олив (табл. 3). Встановлено, що вони містять значну кількість асфальто-смолистих речовин і поліциклічних ароматичних сполук, здатних до коксоутворення. Тому їх не рекомендовано використовувати як оливну основу для виробництва мастильних рідин.

Таблиця 2

Характеристика прямогонних оливних дистилатів

Показник	М-1	М-2	М-3	М-4
Фізико-хімічна характеристика				
Густина, r_4^{20} , г/см ³	0,8882	0,9094	0,9201	0,9212
Молекулярна маса	353	483	507	556
Показник заломлення, n_D^{20}	1,4883	1,5021	1,5062	1,5104
В'язкість, мм ² /с, за температури, °С				
50	17,96	-	-	-
100	5,05	13,61	16,09	18,24
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	190	265	273	285
Структурно-груповий склад за методом n-d-M				
Вміст вуглецю в ароматичних кільцях, % C _a	7,94	11,89	11,22	14,75
Вміст вуглецю в нафтових кільцях, % C _n	38,62	34,15	36,71	28,41
Вміст вуглецю в парафінових ланцюгах, % C _n	53,44	53,96	52,07	56,84
Кількість ароматичних кілець у молекулі, K _a	0,34	0,68	0,68	0,97
Кількість нафтових кілець у молекулі, K _n	2,14	2,83	3,20	2,85
Груповий вуглеводневий склад, % мас.				
Парафіно-нафтові, n_D^{20} до 1,49	80,47	73,00	73,73	47,67
Ароматичні моноциклічні, $n_D^{20} = 1,49-1,53$	5,02	6,40	6,13	27,55
Ароматичні біциклічні, $n_D^{20} = 1,53-1,59$	4,75	9,70	8,14	10,11
Ароматичні біциклічні, $n_D^{20} >1,59$	7,56	8,02	9,46	10,94
Асфальто-смолисті речовини	2,20	2,85	2,54	3,53

Таблиця 3

Характеристика екстракту селективного очищення залишкових олив

Показник	Значення
Фізико-хімічна характеристика	
Густина, r_4^{20} , г/см ³	0,9874
Молекулярна маса	333
Показник заломлення, n_D^{20}	1,5622
В'язкість, мм ² /с, за температури, °С	
50	129,2
100	12,0
Структурно-груповий склад за методом n-d-M	
Вміст вуглецю в ароматичних кільцях, % C _a	46,43
Вміст вуглецю в нафтових кільцях, % C _n	16,10
Вміст вуглецю в парафінових ланцюгах, % C _n	37,47
Кількість ароматичних кілець у молекулі, K _a	1,97
Кількість нафтових кілець у молекулі, K _n	1,28
Груповий вуглеводневий склад, % мас.	
Парафіно-нафтові, n_D^{20} до 1,49	11,3
Ароматичні моноциклічні, $n_D^{20} = 1,49-1,53$	20,0
Ароматичні біциклічні, $n_D^{20} = 1,53-1,59$	23,8
Ароматичні біциклічні, $n_D^{20} >1,59$	23,91
Асфальто-смолисті речовини	20,94

Висновки. На основі результатів вивчення фізико-хімічних властивостей окремих товарних олив і продуктів оливного виробництва, одержаних на українських нафтопереробних заводах, їхнього структурно-групового і групового вуглеводневого складу рекомендовано як оливну основу мастильних рідин для формування скловиробів використовувати оливи І-40 та МС-20.

1. Литвиненко А.Н. Технологии и установки для очистки и продления срока службы смазочно-охлаждающих жидкостей / А.Н. Литвиненко, Д.У. Думболов, Р.Ф. Талиметов // Хим. техн. – 2007. – № 8.– С. 37–40. 2. Храмов В.П. Формирование изделий из стекла / В.П. Храмов, Ю.А. Туляев, В.И. Лаптев. – М.: Легкая индустрия, 1980. – 176 с. 3. Коношевич М. Смазки и упрочняющие покрытия в производстве стеклянной тары / М. Коношевич // Стекл. тара. – 2007. – № 12.– С. 22–23. 4. Исагуляни В.И. Химия нефти / В.И. Исагуляни, Г.М. Егорова. – М.: Химия, 1965. – 517 с.

УДК 666.549

М.Г. Пона, З.І. Боровець, О.В. Кобрин, У.Є. Ворона
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ЕЛЕКТРОННО-МІКРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОУТВОРЕНЬ ПРИ ВИПАЛІ ШТУЧНОГО ТОБЕРМОРИТУ

© Пона М.Г., Боровець З.І., Кобрин О.В., Ворона У.Є., 2013

Досліджено особливості кристалізації β -CaO·SiO₂ при випалі гідросилікатів кальцію тоберморитового складу. Встановлено мінералізуючу дію оксиду бору на утворення воластоніту.

Ключові слова: гідросилікати кальцію, тоберморит, воластоніт.

The peculiarities of β -CaO·SiO₂ crystallization during the burning of calcium hydrosilicate of tobermorite composition are researched. The mineralising effect of boron oxide on the formation wollastonite is established.

Key words: calcium hydrosilicates, tobermorite, wollastonite.

Постановка проблеми. Воластоніт, як представник ланцюгових силікатів, широко використовується у різних галузях техніки завдяки комплексу цінних фізико-механічних властивостей. У керамічній технології воластоніт забезпечує підвищення міцності і термостійкості виробів, істотне зменшення величини вологісного розширення та попередження виникнення “вторинного цеку”, підвищення білизни фарфору та можливість регулювання властивостей полив. Значною мірою вказані властивості матеріалів залежать від форми та розмірів кристалів воластоніту. Через обмеженість запасів природного воластоніту і повну відсутність промислового видобування його в Україні актуальним постає завдання розроблення технології отримання штучного воластоніту та вивчення впливу умов синтезу на морфологію та розміри кристалів CaO·SiO₂.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Традиційна технологія отримання штучного воластоніту передбачає твердофазове спікання суміші кремнеземо- і кальцієвмісного компонентів [1]. У цьому разі регулювання процесу здійснюють напрямленою зміною співвідношення у масі вихідних інгредієнтів, їх дисперсності, умов пресування та режимів високотемпературного випалу. Така технологія зумовлює підвищені енергозатрати і, відповідно, високу собівартість синтезованого продукту.

Одним з ефективних методів отримання штучного воластоніту є використання двостадійної технології, яка полягає в гідротермальному синтезі гідросилікатів кальцію (тобермориту) з