

(65). – С.39–42. – ISSN 1729-3774. 4. Субтельний Р. О. Коолігомеризація в емульсії вуглеводнів фракції С₉ з використанням персульфату калію / Субтельний Р. О., Фуч У. В., Ревенко Л. В., Дзіняк Б. О. // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 206–209. 5. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение. – СПб., 2005. – 67с.

УДК 665.767:666.1.031.7:543.57

І. І. Сабан, О. Б. Гринишин, В. В. Кочубей
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти і газу

ВИКОРИСТАННЯ ЗАЛИШКОВОЇ БАЗОВОЇ ОЛИВИ ЯК ОСНОВИ МАСТИЛЬНИХ РІДИН

© Сабан І. І., Гринишин О. Б., Кочубей В. В., 2014

Нафтові оливи є основою для виробництва окремої групи мастильних рідин, які використовуються для змащування прес-форм під час виготовлення скловиробів. Встановлено, що залишкова базова олива, яка виробляється на ПАТ “Укртатнафта”, має найкращі змащувальні властивості, а також проявляє найвищу термостійкість, порівняно з товарними оливами MS-20 та I-40. Тому її рекомендовано використовувати у процесах виробництва мастильних рідин для змащування склоформ.

Ключові слова: мастильна рідина, прес-форма, оливна основа, залишкова базова олива, термічний аналіз.

Petroleum oils are the basis for the production of individual group of lubricating liquids used for mold lubrication while glass wares production. It was established that residual basic oil produced at JSC “Ukratnafta” has better lubricating properties and thermal stability compared with MS-20 and I-40 commercial oils. Therefore it is recommended to use it during lubricating liquids production.

Key words: lubricating liquid, mold, oil basis, residual basic oil, thermal analysis.

Постановка проблеми. Метою виготовлення скловиробів, як і виробництва будь-якої іншої продукції, є отримання не тільки високоякісної продукції, а і одержання максимального прибутку. Це може здійснюватись внаслідок різних вдосконалень технології виготовлення продукції. Мастильні матеріали безпосередньо впливають на економічну ефективність склотарного підприємства, оскільки вони можуть мінімізувати експлуатаційні витрати. Це досягається завдяки унеможливленню утворення дефектів і подряпин на готових виробках, запобіганню прилипання розжареного скла до металу, зменшенню витрати мастильної рідини для змащування прес-форми, а також зменшенню витрат на екологію та покращенню санітарно-гігієнічних умов праці обслуговуючого персоналу.

Нині у скляному виробництві використовують як конструктивно застарілі, малопродуктивні склоформуєчі машини, так і сучасні високопродуктивні склоформуєчі комплекси. Для їх експлуатації більшість виробників склотарної продукції використовує мастильні рідини власного виробництва, які не мають необхідних технологічних та експлуатаційних властивостей, але є дешевими та простішими у приготуванні. Окремі виробники імпортують з-за кордону дорогі мастила. Тому проблема розроблення вітчизняної високоефективної мастильної рідини для змащення склоформ є доволі актуальною.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Виготовлення виробів зі скла здійснюється методом формування скляної маси в металевих прес-формах, робоча поверхня яких має температуру 450°C і вище. У разі попадання скломаси на гарячу поверхню можливе її прилипання до неї [1]. Внаслідок цього на скляних виробах утворюються дефекти або вироби взагалі не виходять з форми, що призводить до зупинки обладнання, знижується тривалість експлуатації форми.

Для зменшення інтенсивності взаємодії форми зі скломасою і попередження прилипання скла до металу важливим є використання мастильних рідин, які б зменшували інтенсивність дифузійних процесів на поверхні контакту скляної маси з формою, покращували ковзання скла в формі, захищали форму від окиснення і агресивної дії скломаси, полегшували вихід готового виробу з форми, сприяли забезпеченню необхідної продуктивності склоформуючих машин [2]. Однак універсальні мастильні рідини для процесів формування виробів зі скла практично відсутні.

Відома значна кількість матеріалів, які використовують для виготовлення технічних мастил для прес-форм. Це мінеральні оливи, графіт, силікони, парафін, гасо-оливні суміші [3]. Найширше використання сьогодні знаходять оливно-графітові мастила, які мають деякі недоліки [4]. Тому було б доцільно розробити мастильну рідину оливної основи, до складу якої не входить графіт.

Раніше було запропоновано використовувати як оливну основу авіаційну оливу МС-20 та індустріальну – І-40, які відповідають поставленим вимогам [5]. Однак використання товарних продуктів є економічно не вигідним, тому було вирішено здійснити пошук нафтових олив, як не є товарними і використання яких дало б можливість здешевити собівартість мастильної рідини і, як результат, процес виготовлення склотари.

Мета роботи – вивчити властивості базових олив, які можуть бути використані як основа мастильних рідин для процесів формування скловиробів та порівняти їх з властивостями товарних олив.

Експериментальна частина. Для вивчення можливого використання як базового компонента для виробництва мастильних матеріалів, що будуть використані у виробництві склотари, було обрано:

- залишкову базову оливу (ПАТ “Укртатнафта”, м. Кременчук, Полтавської обл.);
- залишковий продукт процесу гідрокрекінгу (ОАО “НАФТАН”, м. Новополиця, Білорусія).

Результати, отримані для цих олив, порівнювали з властивостями товарних олив, вивчених раніше, зокрема з авіаційною оливою МС-20 та індустріальною оливою І-40.

Для всіх проб визначали густину пікнометричним методом, показник заломлення за допомогою рефрактометра, молекулярну масу криоскопічним методом, в'язкість за температур 50 і 100°C віскозиметричним методом, температуру спалаху у приладі відкритого типу та проводили кільцевий аналіз за стандартним методом n-d-M [6].

Груповий вуглеводневий склад олив вивчали хроматографічним методом. Як адсорбент використовували силікагель марки АСК. Розділення оливи здійснювали у хроматографічній колонці довжиною 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 [6]. Результати досліджень показані в табл. 1.

Змашувальні властивості вивчались на приладі Reichert, який складається з ємності, заповненої досліджуваною оливою, до якої під'єднане водяне охолодження; валика, який прикріплений нерухомо, і перстенець, який крутиться за допомогою двигуна. Після включення приладу, перстенець, який на третину занурений у досліджувану оливу, 10 м крутиться без валику, щоб добре змочитись оливою. Далі накривається сталевим валиком під дією навантаження 1,5 кг. Метраж при терті 100 м. Після закінчення досліду вимикається прилад, за допомогою лінзи вимірюється площа (довжина і ширина) утвореного в результаті досліду еліпса на валику, а також втрата маси валика:

- l, мм – довжина еліпса, утвореного на валику;
- d, мм – ширина еліпса на валику;
- A, мм² – площа стирання. $A = 0,785 \times l \times d$;

NM – момент шуму – це момент, коли знизиться шум тертя між валиком і перстцем, що свідчить про виникнення змащувального шару;

m_0 , г – маса валика до випробування;

m , г – маса валика після закінчення випробування.

Дослідження термічної стійкості зразків оливи і груп вуглеводнів, які входять до їх складу, проводили на дериватографі Q-1500D системи “Паулік-Паулік-Ердей” з реєстрацією аналітичного сигналу втрати маси та теплових ефектів за допомогою комп’ютера. Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10 °С/хв. в атмосфері повітря. Маса зразків становила 100 мг. Еталонною речовиною був алюмінію оксид.

Обговорення результатів досліджень. Під час вибору основи мастильних рідин передусім необхідно оцінити фізико-хімічні властивості нафтових оливи, оскільки вони мають визначальний вплив на експлуатаційні властивості оливної основи. Авіаційна олива МС-20 та індустріальна І-40 вже були вивчені у попередніх роботах [5]. Оскільки оливи МС-20 та І-40 є товарними оливами, використовувати їх є економічно не вигідно. Враховуючи це, варто було здійснити пошук оливи, яка б не була готовим товарним продуктом і задовольняла вимоги, які ставляться до основ. Запропоновано в якості оливної основи дослідити залишкову базову оливу та залишковий продукт гідрокрекінгу, які не є товарними продуктами. Як показали результати досліджень, основу досліджуваних оливи складають парафіно-нафтені вуглеводні (табл. 1), вміст яких досягає 70–95 %. Особливістю залишкового продукту гідрокрекінгу є відсутність бі- та поліциклічної ароматики, що свідчить про погані змащувальні властивості.

Таблиця 1

Склад та властивості оливних основ

Показник	Залишкова базова олива	Залишковий продукт гідрокрекінгу
Фізико-хімічна характеристика		
Густина, ρ_4^{20} , г/см ³	0,9100	0,8433
Молекулярна маса	528	331
Показник заломлення, n_D^{20}	1,4907	1,4646
В’язкість, мм ² /с, при температурі, °С		
50	148,37	14,00
100	26,34	4,46
Коксівність, %	0,19	0,01
Температура спалаху, °С	268	213
Структурно-груповий склад за методом n-d-M		
Вміст вуглецю в ароматичних кільцях, % C_a	6,20	3,05
Вміст вуглецю в нафтових кільцях, % C_n	46,85	45,13
Вміст вуглецю в парафінових ланцюгах, % C_p	46,95	54,87
Кількість ароматичних кілець в молекулі, K_a	1,01	0,20
Кількість нафтових кілець в молекулі, K_n	3,53	1,29
Груповий-вуглеводневий склад, % мас.		
Парафіно-нафтені, n_D^{20} до 1,49	71,9	97,4
Ароматичні моноциклічні, $n_D^{20} = 1,49-1,53$	20,9	2,47
Ароматичні біциклічні, $n_D^{20} = 1,53-1,59$	5,8	0,13
Ароматичні поліциклічні, $n_D^{20} > 1,59$	1,4	-
Асфальто-смолисті речовини	-	-

Змащувальні властивості – це властивості, які характеризують здатність мастильного матеріалу покращувати працездатність поверхні тертя завдяки максимальному зменшенню зношення і тертя. Отже, мета використання будь-якого мастильного матеріалу – це створення захисного розділюючого

шару між поверхнями тертя. Як видно з табл. 2, найкращі змащувальні властивості проявляють МС-20 та залишкова базова олива, найгірші, як і очікувалось, – залишковий продукт гідрокрекінгу. Тому залишковий продукт гідрокрекінгу надалі як оливну основу не досліджували.

Таблиця 2

Змащувальні властивості оливних основ

Зразок	l, мм	d, мм	A, мм ²	NM, м	m ₀ , г	m, г	Втрата маси, мг
I-40	8,4	4,2	27,7	75	15,7118	15,6354	-76,4
МС-20	6,9	4,2	22,7	35	15,5661	15,5356	-30,5
Залишкова базова олива	6,8	4,1	21,9	28	15,7738	15,7453	-28,5
Залишковий продукт гідрокрекінгу	10,0	5,6	44,0	–	15,6567	15,5591	-97,6

За результатами термогравіметричних (TG), диференційних термогравіметричних (DTG) досліджень та за даними диференційного термічного аналізу (DTA) термоліз зразка базової залишкової оливи ПАТ “Укртатнафта” та її групових вуглеводневих фракцій відбувається впродовж двох стадій (рис. 1, табл. 3). Перша стадія термолізу зразка оливи та вуглеводнів, які входять до її складу, спостерігається в області температур 180–472°C. На цій стадії зразки втрачають основну масу за рахунок термічної деструкції вуглеводнів і часткового їх згорання. Вона супроводжується появою першого екзотермічного ефекту на кривих DTA.

Таблиця 3

Результати термічних досліджень зразків залишкової оливи та виділених з неї груп вуглеводнів

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрата маси, %	Максимум ефекту, °C
Парафіно-нафтеніві вуглеводні	I	180-453	93,8	373,426
	II	453-574	5,9	470
Моноароматичні вуглеводні	I	224-465	91,0	394,435
	II	465-593	9,0	489
Біароматичні вуглеводні	I	225-456	79,4	387,417
	II	456-609	18,0	513
Поліароматичні вуглеводні	I	248-472	80,8	400,418
	II	472-605	17,0	508
Залишкова олива	I	218-470	90,8	367,436
	II	470-580	8,0	489

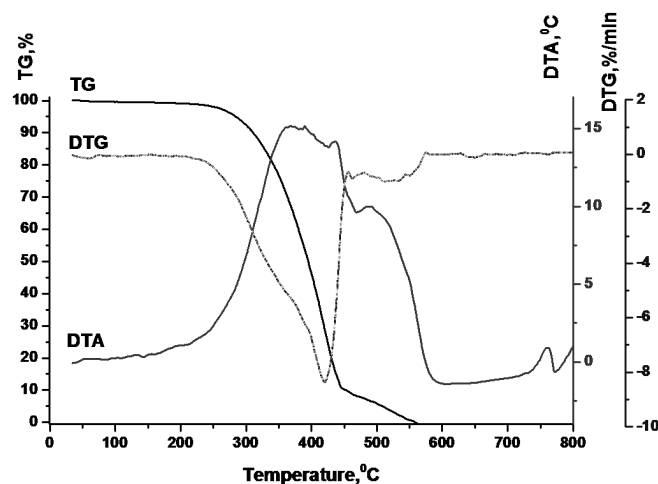


Рис. 1. Термограма зразка залишкової оливи

На рис. 2 наведені криві TG зразків оливи та її групових вуглеводневих фракцій. Зразок парафіно-нафтенових вуглеводнів проявляє найнижчу термостійкість. Він найінтенсивніше втрачає масу під час нагрівання. Температурний інтервал термічної деструкції цього зразка зміщений в область нижчих температур.

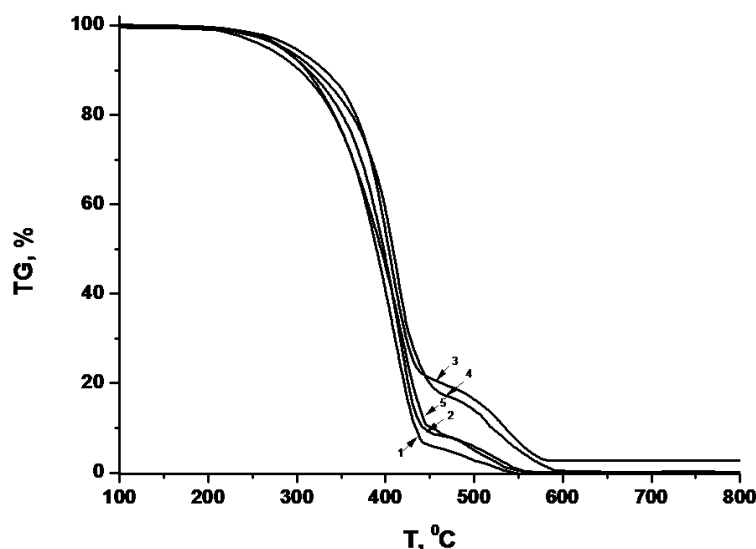


Рис. 2. Криві TG зразків залишкової оливи (5) та груп вуглеводнів, виділених адсорбційним методом: 1 – парафіно-нафтенових; 2 – моноароматичних; 3 – біароматичних; 4 – поліароматичних вуглеводнів

Зразок поліароматичних вуглеводнів відзначається найвищою термостійкістю. Термоокисна деструкція цього зразка зміщена у область вищих температур. Зразок оливи характеризується середньою термостійкістю, порівняно з групами вуглеводнів, які входять до її складу.

Друга стадія термолізу спостерігається в області температур 453–609°C, вона супроводжується появою наступного екзоэффекту на кривих DTA та відповідає згоранню піролітичних залишків зразків.

У попередніх роботах було вивчено термічну стійкість олив I-40 та МС-20. Термоліз зразків цих олив відбувається за подібним механізмом впродовж двох стадій. Першій стадії термолізу зразка МС-20 та вуглеводнів, які входять до її складу, відповідає температурний інтервал 170–473 °C, а для оливи I-40 та її груповим вуглеводневим фракціям – 162–488°C.

Друга стадія термолізу зразків оливи МС-20 та її групових вуглеводневих фракцій за результатами термогравіметричних аналізів відбувається в області температур 446–635 °C, а для оливи I-40 та її вуглеводнів спостерігається в інтервалі температур 382–675°C.

На рис. 3 наведено порівняння кривих TG зразків досліджуваних мінеральних олив. На рис. 4–7 зображені криві TG відповідних вуглеводневих фракцій, які входять до їх складу.

Необхідно відзначити, що базова залишкова олива ПАТ “Укртатнафта” проявляє найвищу термостійкість, порівняно із олівами I-40 та МС-20. під час нагрівання вона найменш інтенсивно втрачає масу. Температурний інтервал її термоокисної деструкції зміщений в область вищих температур. Подібною термостійкістю характеризуються окремі вуглеводневі фракції, які входять до складу залишкової оливи. Як видно з рис. 4, 5 парафіно-нафтенові та моноароматичні вуглеводні досліджуваної базової залишкової оливи проявляють найвищу термостійкість. Біциклічні та поліциклічні ароматичні вуглеводні характеризуються середньою термостійкістю, порівняно з вуглеводневими фракціями олив I-40 та МС-20. Олива МС-20 характеризується середньою термостійкістю, близькою до залишкової базової оливи, подібну термостійкість мають парафіно-нафтенові та моноциклічні ароматичні вуглеводні, які входять до її складу. Біциклічні та поліциклічні ароматичні вуглеводні цієї оливи проявляють найвищу термостійкість, порівняно з подібними вуглеводневими групами оливи I-40 та залишкової базової оливи.

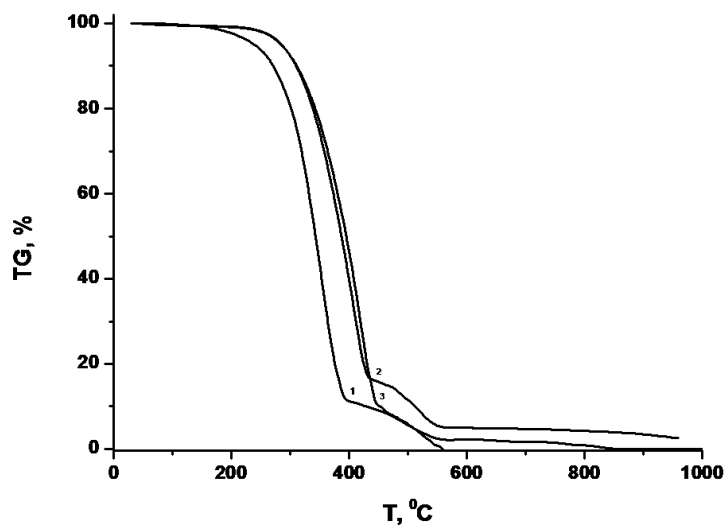


Рис. 3. Порівняння кривих TG зразків оливи: 1 – олива I-40; 2 – олива MC-20; 3 – залишкова базова олива

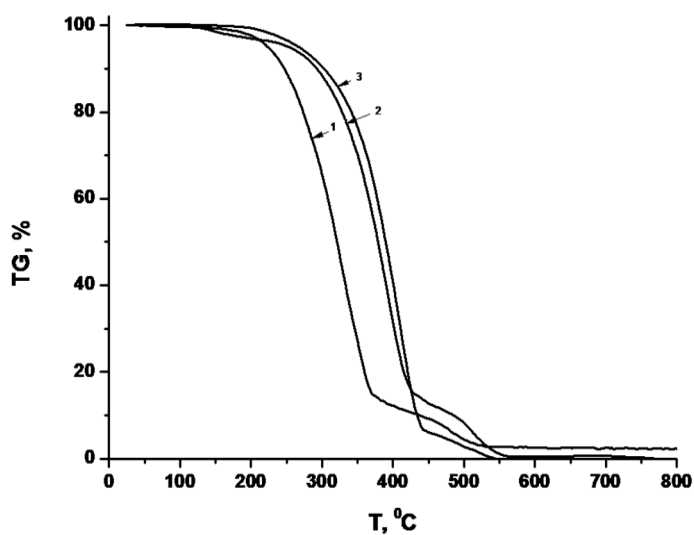


Рис. 4. Порівняння кривих TG зразків парафіно-нафтенкових вуглеводнів: 1 – оливи I-40; 2 – оливи MC-20; 3 – залишкової базової оливи

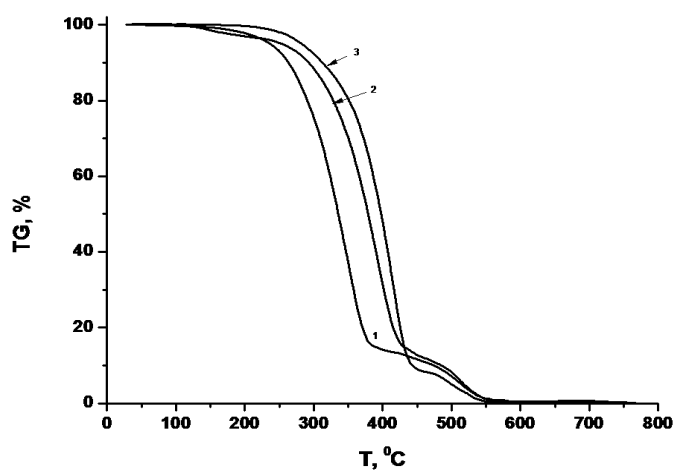


Рис. 5. Порівняння кривих TG зразків моноциклічних ароматичних вуглеводнів: 1 – оливи I-40; 2 – оливи MC-20; 3 – залишкової базової оливи

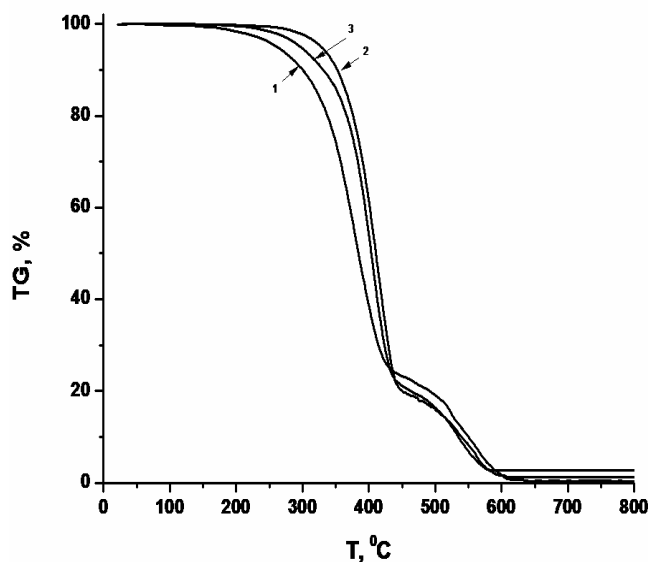


Рис. 6. Порівняння кривих TG зразків біциклічних ароматичних вуглеводнів: 1 – оливи I-40; 2 – оливи MC-20; 3 – залишкової базової оливи

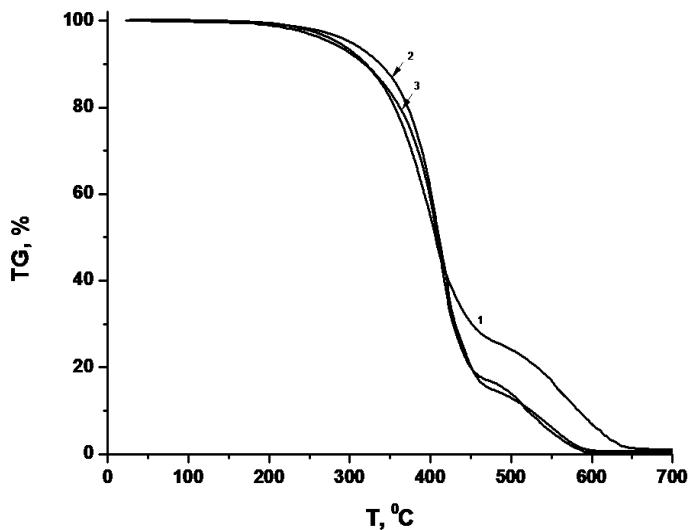


Рис. 7. Порівняння кривих TG зразків поліциклічних ароматичних вуглеводнів: 1 – оливи I-40; 2 – оливи MC-20; 3 – залишкової базової оливи

Висновки. Здійснивши пошук оливної основи, вивчивши фізико-хімічні, мастильні, термічні властивості, встановлено, що товарна мінеральна олива MC-20 та базова залишкова олива, одержана на ПАТ “Укртатнафта”, можуть бути використані як основа під час виготовлення мастильних рідин, для змащення прес-форм у процесах виготовлення скловиробів. Перевагою базової оливи є нижча собівартість, оскільки вона не є товарним продуктом.

1. Гринишин О. Б. Технологічні змащувальні рідини для склоформуючого обладнання / Гринишин О. Б. // *Мастильні матеріали та присадки: Тези доповідей 8-ї Міжнарод. наук.-техн. конф.. Бердянськ, 8-12 вересня 2003 р.* – Львів: Вид-во Нац. ун-ту «Львівська політехніка». 2003.– С.336–337. 2. Храмов В. П. *Формирование изделий из стекла* / Храмов В. П., Тулюян Ю. А., Лаптев В. И.– М.: Легкая индустрия, 1980.– 176 с. 3. Роль смазок форм в процесах формування изделий стеклотары / по материалам журн. GLASS // *Стекл. тар.* – 2000.– № 6. – С.4. 4. І. І. Сабан. *Екологічні аспекти використання мастильних матеріалів на вуглеводневій основі в*

процесах виробництва скловиробів / Сабан І. І., Гринишин О. Б. // 2-й міжнародний конгрес захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: Тези доповідей. Львів, 19-22 вересня 2012 р. – Львів: ЗУКЦ. 2012.– С.132. 5. Сабан І. І. Вибір оливної основи мастильних рідин для формування скловиробів / Сабан І. І., Гринишин О. Б. // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2013. – № 761. – С. 313–317. 6. Исагулянц В. И. Химия нефти / Исагулянц В. И., Егорова Г. М. – М.: Химия, 1965.– 517 с.

УДК 665.622.3/4

П. І. Топільницький, Ю. В. Голич*, В. В. Романчук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти і газу
*ПАТ “Укртатнафта”

ДОСЛІДЖЕННЯ НЕЙОНОГЕННИХ ДЕЕМУЛЬГАТОРІВ РІЗНОЇ БУДОВИ НА ШТУЧНИХ НАФТОВИХ ЕМУЛЬСІЯХ

© Топільницький П. І., Голич Ю. В., Романчук В. В., 2014

Наведено результати досліджень деемульгуючої здатності блок-кополімерів оксидів етилену та пропілену, які можуть бути використані як деемульгатори в нафтопереробній промисловості. Встановлено залежність їх ефективності від будови молекули, а також ступінь зневоднення досліджуваних деемульгаторів залежно від температури та складу емульсії.

Ключові слова: емульсія, деемульгатор, зневоднення, знесолення, ступінь зневоднення.

The experimental results concerning demulsified ability of block copolymers of ethylene and propylene oxides which may be used as demulsifiers for oil emulsions have been represented. The dependence of their efficiency on the content of oxyethylene and oxypropylene groups in the molecule has been determined. The dependence of their degree of dehydration on the temperature and emulsion composition has been determined.

Key words: emulsion, demulsifier, dehydration, desalting, the degree of dehydration.

Постановка проблеми. Вода, разом з розчиненими в ній неорганічними солями, є обов’язковим супутником нафти. У процесах видобутку та переробки нафта двічі контактує з водою: під час видобутку пластова вода своїм напором витісняє нафту з пористої породи до свердловин, в яких і відбувається утворення емульсії; та в процесах знесолення, коли нафта промивається прісною водою для вилучення хлористих солей.

Утворення емульсій – основна причина великих втрат нафти, подорожчання її транспортування та підготовки до переробки. Частина нафти з емульсії вловлюється на очисних спорудах, а інша заемульговується в пастках та накопичується в земляних амбарах та нафтових ставках. При цьому з емульсій випаровуються легкі фракції, вона “старіє” та забруднюється механічними домішками.

Процес деемульгування нафтових емульсій лежить в основі обох процесів підготовки нафти до переробки – зневоднення та знесолення, які відбуваються за допомогою поєднання різних способів руйнування емульсій: механічного (фільтрація, центрифугування, обробка ультразвуком), термічного (підігрівання та відстоювання за атмосферного тиску), електричного (обробка в