

В. И. КИРИЧЕНКО, В. П. НЕЗДОРОВИН

Хмельницкий национальный университет

Г. С. ПОП

Институт биоорганической химии и нефтехимии, г. Киев

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ПРОИЗВОДСТВО СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ СРЕДСТВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ СООБЩЕНИЕ 1. КОНЦЕПЦИЯ СИСТЕМНОГО ПОДХОДА И МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ

В контексте исследуемой проблемы комплексной переработки технических масел на новый класс материалов – биосинтетические – предложена технология производства смазочно-охлаждающих средств для обработки металлов. Разработаны научные и прикладные основы, общая модель, номенклатура процессов и операций согласно технологической схеме. Новая продукция адаптирована к принятой классификации. Проведены производственные испытания образцов новой продукции.

Ключевые слова: смазочно-охлаждающая жидкость, растительное масло, рапсол, соеол, рицол.

V.I. KIRICHENKO, V.P. NEZDOROVIN

Khmelnytsky National University

G.S. POP

Institute of Bioorganic Chemistry and petrochemistry, Kiev

INTEGRATED PROCESSING PLANT OIL PRODUCTION AND LUBRICANTS FREEZING FLOWS FOR METAL

Abstract - The technology of production of lubricating –cooling agents for metal treatment has been proposed in the framework of the investigated problem of comprehensive processing of technical oils into a new class of materials – biosynthetic materials. Scientific and applied foundations general model, nomenclature of processes and operations according to the technological diagram have been developed. The new production has been adapted to the accepted classification. The industrial trials of new production specimens have been conducted.

Keywords: cutting fluid, oil, rapsol, soeol, ritsol.

Вступление

Нашими исследованиями доказано, что технические растительные масла могут и должны служить возобновляемой ресурсной базой обновления достаточно консервативного, в целом, традиционного материаловедения многих отраслей экономики, но в первую очередь – горюче-смазочный, полимерной, моющих средств и т.д. Речь идет о комплексной переработке таких масел, как рапсовое (рапсол), соевое генетически модифицированное (соеол-2м), пальмовое (пальмол) и рапиновое (рицол) на принципиально новый класс материалов – биосинтетические как основы инновационного обновления традиционных материалов. Сущность такой переработки заключается в химической модификации несовершенных как в молекулярных структурах, так и по своим функциональным свойствам растительных масел простыми и доступными методами с целью внесения целенаправленных синтетических корректив структуры и достижения предполагаемых функциональных их свойств. В результате такого направленного модифицирования начальные биологические структуры масел приобретают определенные синтетические изменения, которые приводят к созданию продуктов нового типа – биосинтетических с заранее определенными свойствами [2, 5, 6].

Технико-экономическая целесообразность разработки проекта комплексной переработки растительных масел опирается на ряд убедительных факторов, в частности:

- на единый блок ресурсо-, энерго- и природосберегающих технологий;
- на модульность построения проекта перерабатывающих процессов (не менее трех модулей);
- на разработку и использование оптимизированных композиций масел различных типов, например: - рапсол + рицол → раприцол-*n*; соеол + рицол → соерицол-*n*; - соеол + пальмол → соепалол-*n*; - соеол + пальмол + рицол → соепал-*n*/2-риц-*n*/2-ол, (где *n* – содержание рицола или пальмола как масел-примесей в базовых маслах – соеоле или рапсале;
- на производство одновременно нескольких биосинтетических продуктов разно- или отраслевых назначений, например биотоплива (в т.ч. и биодизеля), технических жидкостей, растворителей, мономеров, биомасел, биомасел-присадок, компонентов для получения моющих средств, эмульгаторов, смазочно-охлаждающих средств для обработки металлов [2, 4–6].

Опыт разработки данного проекта показал [2, 4, 5, 7], что производство смазочно-охлаждающих средств (СмОСр) для процессов обработки металлов (как резанием, так и под давлением) должно формироваться как отдельный, в частности второй модуль, тесно связанный с первым модулем по такой алгоритмической схеме: первый модуль переработки масел (метанолиз, глицеролиз) → получение биотоплива, вторичного глицерина, растворителей, глицеролизированных масел и т.д. → второй модуль переработки специально разработанных композиций масел, промежуточных продуктов первого модуля и минеральных масел → базовая паста и получаемые из нее товарные СмОСр.

Важным положительным аспектом взаимосвязанных технологий первого и второго модулей

является то, что здесь как накапливается, так и практически полностью используется такой побочный продукт производства биотоплива (в т.ч. биодизеля) как вторичный глицерин. Причем в процессе такого использования отпадает необходимость дорогостоящих операций предварительной очистки загрязненного вторичного глицерина, тогда как другие направления его использования, например, в качестве компонента антифриза и (или) теплоносителя, требует предварительной и дорогостоящей очистки [2, 5, 6, 7].

Традиционные СМОСр для обработки металлов по своему происхождению являются или синтетическими, или минерально-синтетическими продуктами, то есть технологии их производства невозможно признать ресурсосберегающими и экологически безопасными, даже при условии выявления конкретными их типами качественных эксплуатационных показателей [2–4, 9]. Известно, что качественных эксплуатационных показателей любых типов СМОСр (водных эмульсолов, масляных эмульсий, смазочных паст) можно достичь путем целенаправленного формирования молекулярных коллоидных структур, проявляющих определенные специфические свойства, в частности: высокую поверхностную активность, способность эмульгировать и диспергировать среду СМОСр и образовывать на поверхностях металлов смазочные пленки различной структуры, а также эффективное охлаждение поверхностей и инструмента [4, 9, 10].

Только высокая поверхностная активность качественных СМОСр обеспечивает возникновение эффекта пластической деформации нанослоев обрабатываемых поверхностей металлов со снижением сдвиговых усилий (так называемого эффекта Ребиндера), что в сочетании с эффективными факторами охлаждения и диспергируемости предотвращает такие нежелательные явления отделочных процессов, как нагар, адгезионное «схватывание» с инструментом и т.д. Именно такой поверхностной активности и всего комплекса эксплуатационных показателей качества средств для обработки металлов можно достичь, опираясь на технологию производства новых, экологически безопасных и эффективных СМОСр из технических масел, в частности рапсола [2, 9, 10].

Основной материал исследования

Нами предложен оптимальный вариант комплексной переработки технических масел, в частности рапсола, пальмола, соеола, на биосинтетические продукты широкого ассортимента, в том числе и на базовую пасту-концентрат, которую можно использовать для приготовления главных типов СМОСр согласно стандарту DIN 51.385:

а) эмульсолов типа «масло в воде»; б) масляных эмульсий типа «вода в масле»; в) пластичных смазок [1, 2, 4].

Разработка технологии переработки растительных масел (в первую очередь рапсола) основывалась на определенном нами концептуальном подходе к проблеме «растительные масла – горюче-смазочные биоматериалы», когда любая отдельная технология должна рассматриваться как составляющая единого иерархически-модульно построенного комплекса переработки растительных масел по всем возможным методам и направлениям [2, 3, 5]. Сущность предлагаемой нами инновационной технологии переработки технических масел на новые СМОСр отображается структурно-логическими схемами рис. 1 и 2.

Как видно из рис. 1 и 2, технология в целом начинается с первичной переработки масел, которая реализуется по разработанному алгоритму процессов:

а) полный низкомолекулярный алкоголиз рапсола (метанолиз или этанолиз) с трансформированием триацилглицеринных их структур в соответствующие эфиры высших жирных кислот (ВЖК, чаще ненасыщенных с общей формулой R-C(O)-ОН, реже насыщенных Rs-C(O)-ОН;

б) затем реализуют глицеролиз растительных масел вторичным глицерином (накапливаемых после метанолиз-этанолита) с модификацией триацилглицеринов в смесь моно- и ди-ацилглицеринов масел;

в) сульфидирование промежуточных продуктов метанолиза и глицеролиза, их оптимизированных смесей и раствора рапсола в мероле, сопровождающееся присоединением сульфидных или дисульфидных групп по месту двойных связей ацильных остатков [3, 5, 8].

Далее исходя из необходимого и доступного ассортимента промежуточных продуктов, производных от первичной переработки масел, а также из выбранного базового масла (рапсола, соеола или пальмола) осуществляют вторичный процесс – высокотемпературное частичное омыление оптимизированных композиций рапсола с маслами-присадками и минеральными маслами. При этом получают промежуточную базовую пасту как сырьевую основу для производства любых типов СМОСр. Как видно из рис. 1, методом компаундирования промежуточной пасты с глицеролом и меролом, а также с сульфидсодержащими биомаслами-присадками (в частности рапсол-мерсол- nS) получают базовую пасту, которую удобно транспортировать и на ее основе непосредственно у потребителя готовить (согласно предоставленной инструкции) конкретные типы СМОСр для производственных нужд [4, 7].

Рис. 1 убеждает, что именно комплексная переработка растительных масел (в первую очередь рапсолы) имеет несколько отличительных черт, в частности:

- а) полную цикличность (замкнутость) всех технологических операций переработки;
- б) практически полную безотходность производства многих типов СМОСр и биотоплива;
- в) возможность производства целого комплекса продуктов – компонентов для производства как многих типов СМОСр, так и функциональных присадок (в частности детергентно-дисперсантных, противозносно-противозадирных, антикоррозионных и др.) для смазывающих композиций;
- г) производство базовой пасты-концентрата как продукта, удобного для транспортировки и возможности приготовления рабочих эмульсий на конкретном металлообрабатывающем предприятии.

1. Первичные процессы переработки технических масел (условно – ТОЛы) согласно модулю I

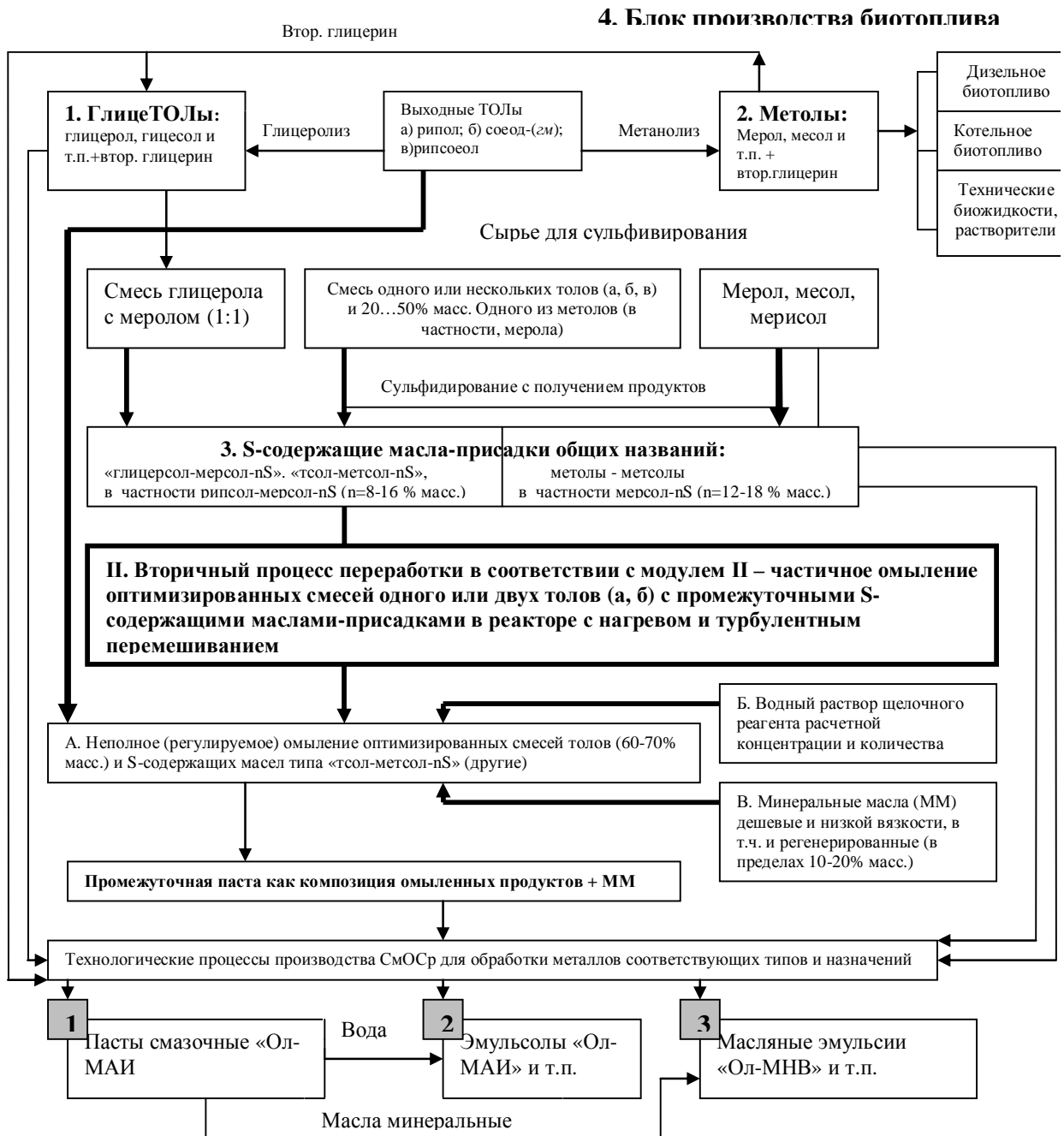


Рис. 1. Структурно-логическая схема иерархического и комплексного подходов к переработке технических масел на смазочно-охлаждающие средства (СмОСр) для обработки металлов

Особенности построения технологической схемы производства новых СмОСр (рис. 2) в том, что она состоит из нескольких модульных типовых технологических операций (за исключением операций метанолиза и глицеролиза масел как составляющих процессов первичной переработки масел), среди которых выделим самые важные:

1) операции сульфидирования смесей типа «растительное масло-метилловые эфиры ВЖК», например «рапсол-мерол», которая реализуется по определенной технологии, преследующей цель получения сначала биомасла-S-присадки, а затем на ее основе и полифункциональных биомасел-SPN-присадок;

2) операции омыления специально подобранных композиций типа «масло – сульфидсодержащая масло-присадка – минеральное масло», например, композиция «рапсол-рапсол-мерол - масло И-12А (или И-20А)» концентрированным водным раствором NaOH при высокой температуре и интенсивном перемешивании с целью получения промежуточной пасты-1;

3) операций компаундирования по двум направлениям: а) продуктов омыления масляной композиции и продуктов глицеролиза рапсоло с получением промежуточной пасты-2; б) промежуточной пасты-1 и функциональных добавок (в т.ч. и присадок) с получением базовой пасты-концентрата.

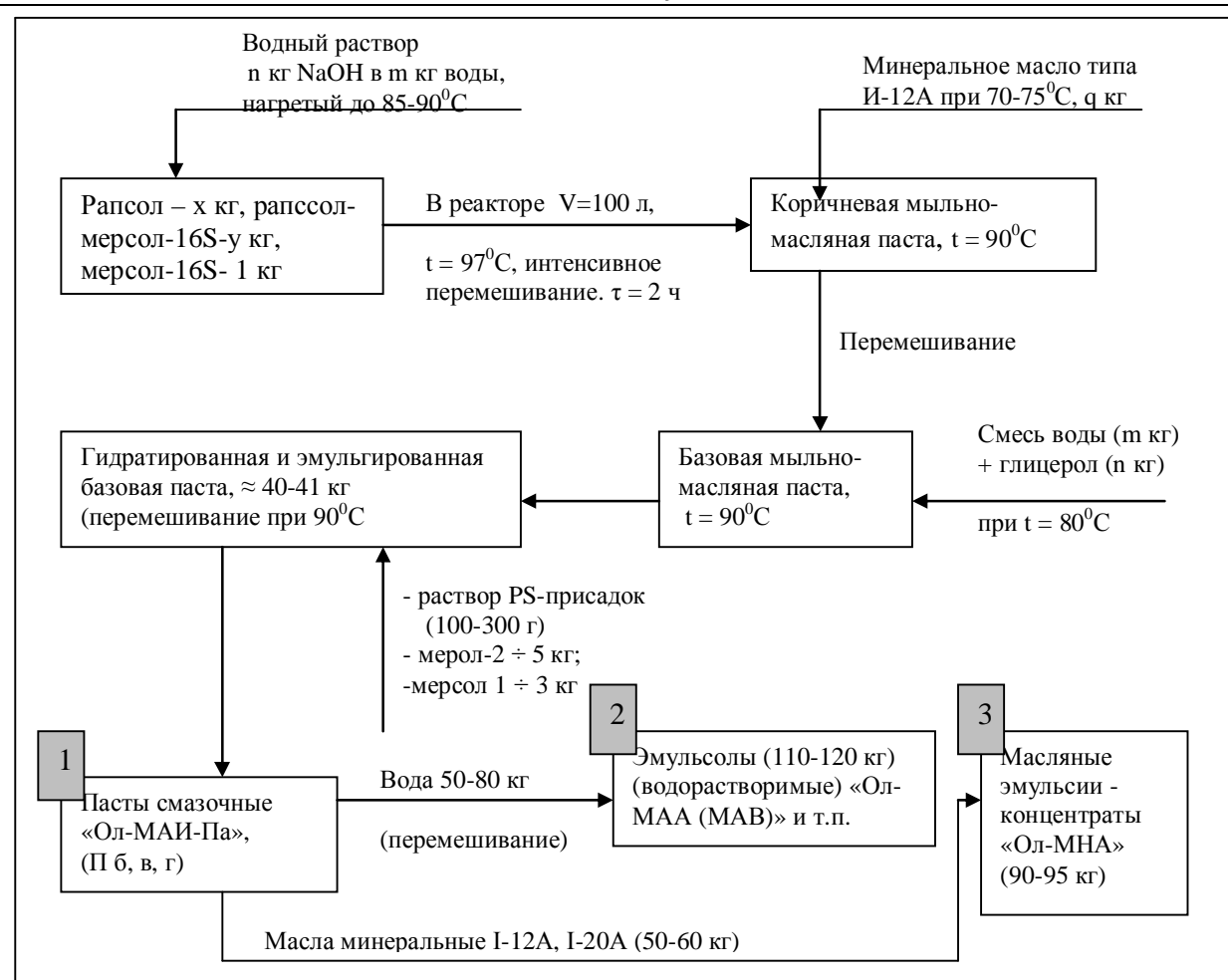


Рис. 2. Схема реализации и принципа иерархической последовательности технологических операций комплексной переработки рапсового масла (рапсола) на смазочно-охлаждающие средства для процессов обработки металлов

Нами разработан принцип иерархической последовательности технологических операций комплексной переработки рапсола на товарные типы СмОСр (рис. 2), а именно: от первичных – к основной технологии, а затем, через вспомогательную операцию – к технологии производства товарных продуктов [2, 5, 6].

Получение противозадирной присадки рапсол-мерсол- nS сульфидированием композиций «рапол-мерол (этерол)» состава от 0,5:1 до 1:1 [7, 8]. Мерол (реже этерол) – низковязкостные технические жидкости, которые производят методом метанолиза (этаноллиза) рапсола (первый модуль переработки масел) и которые удобно использовать в качестве растворителей рапсола перед сульфидированием масла с целью предотвращения негативного процесса олигомеризации сульфидированного масла-рапсола со значительным загущением его при ведении сульфидной серы уже с содержанием ее в пределах от 6 до 7% масс. Иначе говоря, эфиры ВЖК (мерол или этерол) предотвращают возникновение в процессе сульфидирования значительного количества специфических сульфидных связей определенной структуры в массе продукта, а именно:

- межацильных внутриглицеридных (рис. 3а);
- межглицеридных (межмолекулярных) (рис. 3б).

Тогда, как сульфидирование предложенных нами композиций «рапсол-мерол», например состава 1:1, на тех же условиях ведет к сульфидированию преимущественно отдельных ацильных остатков как глицеридов рапсола, так и метиловых (этиловых) эфиров ВЖК (рис. 3в), где nS – содержание S может достигать значений в пределах от 6 до 16% масс., без значительного повышения ее вязкости.

Следовательно, именно такой метод сульфидирования позволяет достичь двух более высоких качественных показателей биомасел-присадок: а) получать удобное в использовании масло-присадку умеренной и регулируемой в достаточно широком интервале вязкости; б) экономнее использовать ее как присадку за счет высокого и регулируемого содержания главного присадочного элемента – сульфидной серы, исходя из необходимости достижения оптимального содержания S в соответствующих смазочных материалах, например: в маслах – в пределах от 0,8 до 3,5% масс., в эмульсолах – в пределах от 0,3 до 0,8 масс., в пастах – в пределах от 1,3 до 4,0% масс. и т.д. [4, 7, 8].

5. Кириченко В.И. Биосинтетические материалы из технических масел в контексте энерго- и ресурсосберегающих технологий их комплексной переработки. – Ч. 1 «Проблема комплексной переработки масел: состояние и перспективы решений» / В.И. Кириченко, Л.М. Кириченко; Масложировой комплекс. – Днепропетровск, 2009. – № 1 (24). – 49–54 с.

6. Кириченко В.И. Новые технологии комплексной переработки масел в качественные биосинтетические материалы широкого ассортимента и разно-отраслевых назначений / В.И. Кириченко, Л.М. Кириченко. – Тезисы докладов II-й Междн. научн.-техн.конф. «Химия и технология жиров: перспективы развития масложировой отрасли», Алушта, АР Крым, 21-29 сентября 2009 г. – Харьков : УкрНИИМЖ, 2009. – С. 15–19.

7. Пат. 71073 Украина, 2004. S10M129/56, S10M133/08, 135/00. Пластическая паста двойного назначения для процессов механической обработки металлов / Кириченко В.И., Свицерский В.П. ; заявл. 16.07.2003 ; опубл. 15.11.2004, Бюл. № 11, 2004.

8. Пат. 65014 Украина, 2006. S10M115/00, S10M101/04, S10M137/00. Смазочная композиция «Глирапсол-nS-MARN» / Кириченко В.И., Свицерский В.П. ; заявл. 24.04.2003 ; опубл. 15.09.2006, Бюл. № 9, 2006.

9. Ребиндер П.А. Венстрем Е.К. Влияние среды и абсорбционных слоев на пластическое течение металлов. – В кн.: П.А. Ребиндер. Избр. тр.: поверхностные влияния в дисперсных системах / П.А. Ребиндер Е.К. Венстрем. – М. : Наука, 1979. – 154–169 с.

10. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов / [С.Г.Энтелис, Э.М. Берлинер, В.А. Горлевский и др.]. – М. : Машиностроение, 1995. – 496 с.

References

1. Thermal engineering, tribological and technological characteristics of lubricants based on the new base oil / LM Kirichenko, VI Kirichenko, VP Swiderski, VV Kovtun, tribology problems. – Moscow: TUP, 2002. – № 1. – 34,039 s.

2. Kirichenko VI Chemical and technological aspects of the complex processing of technical oils new environmentally friendly products / LM Kirichenko, LM Polumbrik, VI Kirichenko, the question of chemistry and chemical technology. – Dnepropetrovsk: UGHTU, 2008. – № 1 –141–144 with.

3. Kirichenko VI Quality biomaterials for technical oils: status and prospects of processing / LM Kirichenko, LM Polumbrik, VI Kirichenko, chemical industry of Ukraine.

4. Kirichenko VI Metalworking tools of industrial oils: functional properties and their effect on the performance of metal. / VV Kirichenko, LM Polumbrik, VI Kirichenko, chemical industry of Ukraine. – K., 2008. – № 4. – 17–25 s.

5. Kirichenko VI Biosynthetic materials from industrial oils in the context of energy-saving technologies and their complex processing. – Part 1, "The problem of complex processing of oils: status and prospects of making" / VI Kirichenko, LM Kirichenko, Oils and Fats complex. – Kiev, 2009. – № 1 (24.) – 49–54 seconds.

6. Kirichenko VI New technologies for complex processing oils in biosynthetic quality materials and a wide range of different-branch appointments / VI Kirichenko, LM Kirichenko. – Abstracts of the II nd Mezhdn. Scientific-tehn.konf. "Chemistry and technology of fats: fat industry development prospects", Alushta, Crimea, 21–29 September 2009 – Kharkov: UkrNIIMZh, 2009. – Pp. 15–19.

7. Pat. 71073 Ukraine, 2004. S10M129/56, S10M133/08, 135/00. Plastic Pasta dual processes of machining metal / Kirichenko VI, Swiderski VP; appl. 07/16/2003, publ. 15.11.2004, Bull. № 11, 2004.

8. Pat. 65014 Ukraine, 2006. S10M115/00, S10M101/04, S10M137/00. Lubricant composition "Glrapsol-nS-MARN" / Kirichenko VI, Swiderski VP; appl. 24/04/2003, publ. 15.09.2006 Bull. № 9, 2006.

9. Rehbinder PA Venstre EK Influence of the environment and absorbing layers on the plastic flow of metals. – In.: PA Rehbinder. Fav. mp.: surface effects in disperse systems. – Moscow: Nauka, 1979. – 154–169 p.

10. Metalworking technology tools for metal / [S.G.Entelis, EM Berliner, VA Gorlevsky et al.] – Mashinostroenie, 1995. – 496.

Рецензія/Peer review : 21.5.2013 р.

Надрукована/Printed : 16.6.2013 р.

Статтю представляє: д.т.н., проф. Кириченко В.П.