

М. В. Шулаев, И. А. Храмова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К КОМПОНЕНТАМ ОТРАБОТАННЫХ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ (ЧАСТЬ 1)

Ключевые слова: эмульсия; смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ); анализатор наноразмерных частиц.

На анализаторе Malvern Zetasizer Nano ZS проведены исследования по определению распределения наноразмерных частиц образцов эмульсий отработанных СОЖ по размерам с целью установления их селективности по отношению к компонентам отработанных СОЖ.

Keywords: emulsion, cutting fluids, analyzer of nano-sized particles.

Research is carried out to determine distribution of nano-sized particles of the samples of spent cutting fluids emulsions in size in order to establish their selectivity in relation to the components of spent cutting fluids. The work is performed on the analyzer Malvern Zetasizer Nano ZS.

Совершенствование процессов обработки металлов резанием имеет огромное значение для современного машиностроения, развитие которого требует применения большого числа разнообразных смазочно-охлаждающих технологических средств (СОТС) [1]. Наиболее распространены жидкие СОТС. Их принято называть смазочно-охлаждающими жидкостями – СОЖ. СОЖ удаляют стружку, снижают трение, уменьшают износ и тепловыделение, действуя одновременно, как охладитель и смазка. Они существенно влияют на производительность и точность обработки и качество поверхности деталей, отводя тепло и предотвращая, таким образом, локальное холодное сваривание инструмента с обрабатываемой деталью. Это, в свою очередь, продлевает срок службы инструмента.

В зависимости от состава различают три группы смазочно-охлаждающих жидкостей: масляные, водосмешиваемые (водные), быстроиспаряющиеся расплавы некоторых металлов:

- масляные СОЖ представляют собой высокоочищенные нефтяные масла с вязкостью 2-40 мм²/с (при 50°С) без присадок или с присадками различного функционального назначения.

- масляные СОЖ или чистые минеральные масла или масла с противозадирными и противозадирными присадками жиров, органических соединений серы, хлора, фосфора; часто к ним добавляют также антикоррозионные, антиокислительные и антипенные присадки в количестве 5-50%.

- водные эмульсии минеральных масел, которые получают на месте потребления разбавлением водой эмульсолов, состоящих из 40-80% минерального масла и 20-60% эмульгаторов, связующих веществ, ингибиторов коррозии, антивспенивателей, бактерицидов.

- водосмешиваемые СОЖ могут содержать эмульгаторы, нефтяные масла, воду, спирты, гликоли, ингибиторы коррозии, бактерициды, противозадирные, противозадирные и антипенные присадки, электролиты и другие органические и неорганические продукты;

- водосмешиваемые СОЖ или водные растворы поверхностно-активных веществ и низкомолекулярных полимеров, которые, аналогично эмульсолам, получают из концентратов, содержащих 40-

60% поверхностно-активных веществ, полимеров, ингибиторов коррозии, антивспенивателей, бактерицидов и 40-60% воды. Концентрация рабочих эмульсий и растворов зависит от условий применения и обычно составляет 2-10% [2].

Водосмешиваемые СОЖ разделены на три подкласса – эмульгирующиеся (эмульсолы), полусинтетические, синтетические.

К эмульсионным СОЖ относятся продукты, содержащие 50-85 % масла в концентрате и образующие при смешивании с водой эмульсии молочного цвета. Эмульсионные СОЖ применяются на операциях механической обработки черных и цветных металлов и их сплавов в виде 2-10% водных эмульсий. Эмульсолы представляют собой смеси нефтяного масла, эмульгаторов, веществ-связок, ингибиторов коррозии, биоцидов, антипенных и других присадок. При смешивании с водой они образуют эмульсии. В качестве основы – средневязкие нефтяные масла нафтенного или смешанного типа, содержание которых в эмульсоле может достигать 85%. Применяют эмульсолы в виде 1 - 5% - ных эмульсий в воде [3].

Полусинтетические СОЖ принципиально не отличаются от эмульсолов по компонентному составу, но отличаются от них по концентрации компонентов. Основу составляют вода (до 50%) и эмульгаторы (до 40%). Обязательным компонентом является маловязкое нефтяное масло. Могут содержаться биоциды, противозадирные, противозадирные присадки.

Синтетические СОЖ – смесь водорастворимых полимеров, поверхностно-активных веществ, ингибиторов коррозии, биоцидов, антипенных присадок и воды [3].

В качестве эмульгаторов СОЖ содержит соли органических кислот (олеиновой, нафтеновой, сульфонафтеновой), в качестве стабилизаторов – этиловый спирт, этиленгликоль, триэтанолламин [4].

В процессе эксплуатации СОЖ истощаются и теряют свои технологические свойства, причем средний срок использования СОЖ колеблется от двух недель до полутора месяцев. Основные причины этого следующие: накопление металлических частиц и продуктов термического разложения масел; окисление масел в процессе работы, образова-

ния смол и др.; обеднение эмульсии в результате выноса эмульсола со стружкой (полосой); попадание в СОЖ масел, смазок и спецжидкостей из гидравлических систем станков и станов; повышение содержания солей жесткости в водной фазе (выпаривания воды из эмульсии и внесение солей жесткости при добавлении воды); микробиологическое поражение (загнивание). Последний фактор – основной в определении службы СОЖ – бактериальная и грибная микрофлора развивается во всех видах СОЖ при их хранении и эксплуатации. Накопление продуктов жизнедеятельности микроорганизмов в жидкости приводит к повышению ее кислотности и токсичности [5]. В эмульсионных СОЖ преобладают бактерии, в синтетических – дрожжевые и плесневые грибы. Полусинтетические жидкости занимают промежуточное положение [6]. Осуществляемые в процессе эксплуатации меры (очистка, введение биоцидов и др.) позволяют существенно продлить срок службы СОЖ. Когда дальнейшее использование отработанной СОЖ становится невозможным, возникает необходимость ее удаления из системы и замены свежей.

Организация процессов утилизации и регенерации, отработанных СОЖ имеет свои особенности и трудности.

Современные СОТС для обработки металлов являются сложными многокомпонентными системами, подавляющее их большинство, выпускаемых промышленностью (более 95%), являются масляными. Основным компонентом масляных средств являются минеральные масла, содержание которых в композициях составляет 70-90%.

Состав концентрата СОЖ в наиболее обобщенном виде можно представить в следующем виде:

1. Индустриальное масло 40 %, в том числе углеводороды:

- а) парафины 50 %;
- б) изопарафины 20 %;
- в) нафтенy 30 %
2. Олеиновая кислота 30 %;
3. Триэтаноламин 20 %;
4. ПАВ (неионогенные АМН 10 или ЭС-3);
5. Спирты (изопропиловый, бутиловый);
6. Ингибиторы коррозии;

Этот концентрат представляет собой 3 -10 %-ную эмульсию в воде.

Согласно данным литературного обзора при рассмотрении процессов микрофилтрации, ультрафилтрации и обратного осмоса необходимо учитывать одно важное обстоятельство: реальные показатели процесса не эквивалентны характеристикам, оцененным в модельных экспериментах.

Поскольку в ходе обзора было выявлено большое многообразие СОЖ, используемых в промышленности, в качестве объектов исследования в работе представлены отработанные СОЖ на основе «Автоката Ф-78» и «Эмульсола-Т» (которые различны по своим свойствам, составу и характеристикам) – жидкие отходы, образующиеся на предприятиях химической промышленности г.Казани, связанных с производством химической продукции и средств бытовой химии, которые можно отнести к

малоконцентрированным маслосодержащим стокам (в сравнении с маслосодержащими стоками крупных машиностроительных и металлургических предприятий), поскольку их доля в общем объеме сточных вод невелика и составляет около 20%, они подлежат смешению с другими отходами, в частности, промывными водами.

Автокат – (ТУ 6-14-865-85) – полусинтетическая СОЖ, применяется в виде 3-7%-ной водной эмульсии при лезвийной и абразивной обработке чугунов, сталей и алюминиевых сплавов.

Эмульсол Т – (ТУ 6-14-254-87) – универсальная водосмешиваемая эмульсионная смазочно-охлаждающая жидкость (эмульгируемая СОЖ), применяется в виде 3-10% водной эмульсии при холодной прокатке сталей, обработке резанием сталей и чугунов. Приготовление рабочего раствора осуществляется смешением концентрата в воде при температуре от +20 °С до +50 °С и перемешиванием в течение 30 минут до получения однородной эмульсии. Эмульсол Т применяется при операциях: лезвийная обработка резанием коррозионно-стойких, высокопрочных сталей и титановых сплавов, а также при тяжелых условиях резания конструкционных сталей; холодная прокатка общемашиностроительных сталей. Стоимость 1 тонны: 26432 руб. Стоимость 1 бочки (197 кг): 6387 руб [7].

Эмульсионные СОЖ – СОЖ, содержащие до 5-7% эмульсола и 93-95% воды. Эмульсол, в свою очередь, в основе своей состоит из минеральных масел, поверхностно-активных веществ (ПАВ), ингибиторов коррозии, антимикробных присадок, пеногасителей, смачивателей, противозадирных присадок и др. В состав синтетических и полусинтетических СОЖ входят вода и концентрат в том же соотношении. Однако основу концентрата составляют спирты, гликоли (этиленгликоль, пропиленгликоль, полипропиленгликоль), олеиновая кислота, т. е. органические вещества (отличающиеся по свойствам от минеральных масел и других нефтепродуктов).

На базе Казанского национального исследовательского технологического университета был создан Центр коллективного пользования научным оборудованием по получению и исследованию наночастиц металлов, оксидов металлов и полимеров «Наноматериалы и нанотехнологии». Центр располагает научным оборудованием, подразделенным на различные группы по функциональному назначению (спектральные приборы излучения, ионные и электронные спектрометры и детекторы, микроскопы электронные и оптические, хроматографы, лазерная техника и источники синхротронного излучения, технологическое оборудование, вспомогательное оборудование, электроизмерительное оборудование, реакторы и др.) [8].

Для определения показателей эмульсий и свойств мембранных материалов с целью определения их селективности по отношению к компонентам отработанных СОЖ, используемых в работе по разработке экологических и технологических аспектов применения мембранного метода для обезвреживания данного вида жидких отходов промышленности [9 – 12], были проведены исследования на оборудо-

вании Центра. Исследование свойств, состава и структуры наночастиц проводилось методами:

- сканирующей электронной микроскопии, позволяющей визуализировать наноструктуры объекта и определять структурные параметры отдельных наночастиц;
- комплекс спектроскопических методов, дающих информацию об элементном, молекулярном и фазовом составе объектов, а также закономерностях взаимодействия наночастиц с основной матрицей.

На анализаторе Malvern Zetasizer Nano ZS проведены исследования по определению распределения образцов эмульсий отработанных СОЖ, содержащих наноразмерные частицы (ГОСТ 17025-2006), по их размерам. Размер анализируемых частиц и молекул – в диапазоне от 0,3 нм до 10 микрон – определяется методом динамического рассеяния света (динамическое светорассеяние, фотонная корреляционная спектроскопия) с использованием технологии NIBS (неинвазивного обратного рассеивания).

В качестве исходных образцов представлены:

1. Отработанная СОЖ на основе Автоката-1;
2. Отработанная СОЖ на основе Эмульсола;
3. Отработанная СОЖ на основе Автокат-2;
4. Исходная СОЖ, приготовленная на основе концентрата.

Поскольку необходимые для исследования характеристики исходных образцов отработанных СОЖ были неизвестны, то в качестве таковых были взяты следующие параметры из имеющихся баз данных: растворитель (dispersant) – вода; сдвиговая вязкость – 0,8872; абсорбция материала 0,10; Material RI 1,78 и Dispersant RI 1,330 – это параметр, характеризующий светорассеяние материала и дисперсанта соответственно. Далее система автоматически (это зависит от выбранного прибором аттенюатора – узла прибора, который отвечает за светорассеяние лазерного луча) производит оптимизацию параметров и устанавливает значения температуры, начальной точки измерения, его продолжительность и скорость отсчета. Затем прибор выдает результаты: среднеарифметический размер (радиус) частиц эмульсии (нм); индекс полидисперсности материала (измеряется автоматически и зависит от скорости оседания частиц во время проведения измерения), значение Intercept (параметр определяется автоматически и зависит от *PDI* индекса полидисперсности образца) и информацию по интенсивности распределения частиц эмульсий по размерам – диаметр (нм), интенсивность (%), ширина пика (то есть его протяженность в нм). Нужно отметить, что значения интенсивности распределения частиц эмульсий по размерам в таблице и на графике не соответствуют, это связано с тем, что на графике приводится интенсивность пика, а в таблице, уже исходя из интенсивности пика, рассчитывается доля частиц такого диаметра.

Результаты исследований наноразмерных частиц эмульсий СОЖ представлены на рис. 1 – 4.

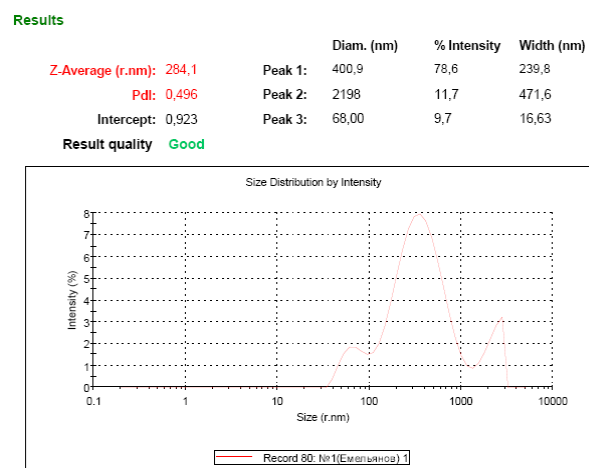


Рис. 1 – Интенсивность распределения по размерам частиц эмульсии отработанной СОЖ на основе Автоката-1

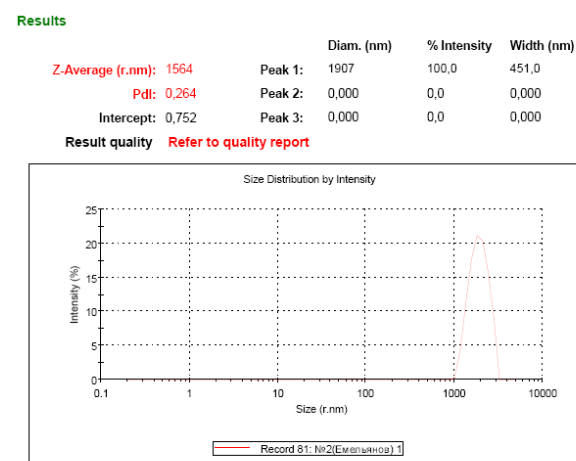


Рис. 2 – Интенсивность распределения по размерам частиц эмульсии отработанной СОЖ на основе Эмульсола

На основании анализа полученных данных, можно сравнить характеристики исходных и отработанных эмульсий СОЖ и сделать следующие выводы:

• Качество результатов по пробе 2 и 4 – «Refer to quality report» – означает, что нет сходимости результатов. Таким образом, прибор дает знать, о том, что основная доля частиц имеет размеры более 6 мкм. Но на их фоне он может просчитать некоторые частицы в диапазоне от 1 нм до 6 нм, но доля таких частиц естественно рассчитана некорректно, т.е. имеет смысл говорить, что есть частицы в нанометровом диапазоне, но их количество используемым методом невозможно просчитать.

• Показатель **PDI** – индекс полидисперсности. Отработанные СОЖ согласно этому показателю можно расположить в следующий ряд – Эмульсол, исходная СОЖ, Автокат-2, Автокат-1. Наибольшей степенью полидисперсности 0,496 обладает Автокат-1, т.е. разрушение этой эмульсии представляется наиболее сложной задачей.

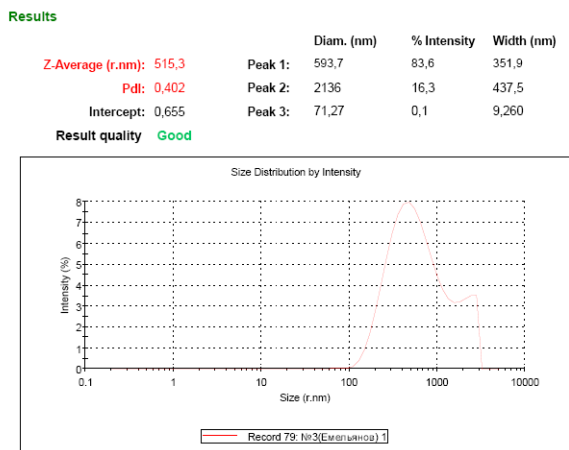


Рис. 3 – Интенсивность распределения по размерам частиц эмульсии отработанной СОЖ на основе Автоката-2

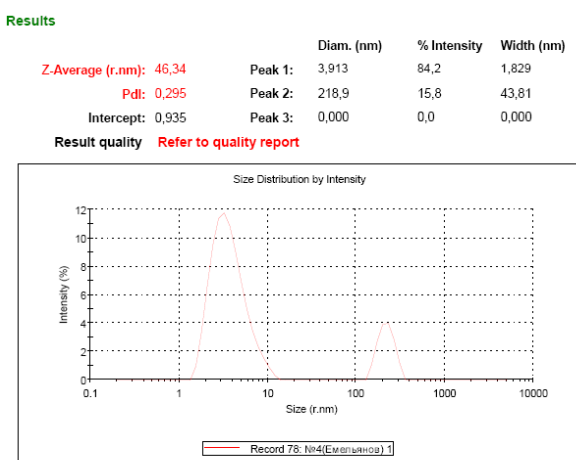


Рис. 4 – Интенсивность распределения по размерам частиц эмульсии исходной СОЖ, приготовленной на основе концентрата

• Показатель **Z-Average** – среднеарифметический радиус частиц эмульсий (нм). Согласно этому показателю наибольший размер частиц эмульсий у отработанной СОЖ на основе Эмульсола – 1564 нм, т.е. ее легче отделить от дисперсанта (воды). Наименьший размер частиц у отработанной СОЖ на основе Автоката-1 – 284,1 нм. Необходимо отметить, что исходная СОЖ имеет сравнительно небольшой размер частиц, что подтверждает то, что в ходе использования она подвергается физико-химическим трансформациям, изменяет свои свойства, которые приводят к укрупнению частиц эмульсий.

Показатель – количество пиков на диаграмме интенсивности распределения частиц эмульсий по размерам. Количество пиков на диаграмме сопоставимо с индексом полидисперсности среды, и, в свою

очередь, также подтверждает результаты ранее проведенных исследований – легче отделить масляные компоненты Эмульсола, которые, к тому же, обладают большим размером, отработанная же СОЖ на основе Автоката-1 является наиболее трудноразлагаемой эмульсией в этом ряду.

Сравнение диаграмм интенсивности распределения частиц эмульсий по размерам. Исходя из результатов проведенного анализа, можно заключить: отработанная СОЖ на основе Эмульсола содержит только один тип эмульсионных частиц, то есть ее легко подвергнуть разложению.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно составить следующую схему – Эмульсол – Автокат-2 – Автокат-1 – в этом ряду эффективность мембранной очистки согласно проведенному анализу должна падать, что подтверждается результатами экспериментальных исследований [9, 11, 12].

Литература

1. Р.Р. Каримов, М.В. Шулаев, В.М. Емельянов, Г.А. Гадельшина, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 99-102 (2004).
2. Г.Т. Малиновский, *Масляные смазочно-охлаждающие жидкости*. Химия, Москва, 1988. 178 с.
3. Д.Н. Смирнов, В.Е. Генкин, *Очистка сточных вод в процессах обработки металлов*, Металлургия, Москва, 1989. 224 с.
4. Е.Г. Бердничевский, *Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки материалов: справочник*, Машиностроение, Москва, 1995. 224 с.
5. *Нефтепродукты, свойства, качество, применение: справочник*, Химия, Москва, 1966. 776 с.
6. Н.Н. Смирнова, Автореф. дис. канд. биол. наук, Казань, 1993.
7. *Ассортимент, области применения и свойства СОТС: справочник масел* / http://www.azmol.dp.ua/spravka/spr_54.htm.
8. Центр коллективного пользования научным оборудованием по получению и исследованию наночастиц металлов, оксидов металлов и полимеров "Наноматериалы и нанотехнологии" // Научно-производственная структура КНИТУ 2011 (<http://www.kstu.ru/1leveltest.jsp?idparent=2439>)
9. И.А. Храмова, М.В. Шулаев, В.М. Емельянов, *Башкирский химический журнал*, 16, 4, 115-118 (2009).
10. И.А. Храмова, М.В. Шулаев, К.Г. Ипполитов, В.М. Емельянов, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 273 – 279 (2010).
11. И.А. Храмова, М.В. Шулаев, В.М. Емельянов, *Журнал Экологии и промышленной безопасности (Вестник Татарстанского отделения Российской экологической академии)*, 3-4, 116-118 (2009).
12. И.А. Храмова, М.В. Шулаев, *V Кирпичниковские чтения: XIII международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов* (Казань, декабрь 2009), Казань, Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009, 355.