

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°C) без присадок или с присадками различного функционального назначения. - масляные СОЖ или чистые минеральные масла или масла с противоизносными и противозадирными присадками жиров, органических соединений серы, хлора, фосфора; час-то 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, противоизносные, 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 нафтенового 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, противоизносные 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, триэтаноламин [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, образования 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 микрофильтрации, ультрафильтрации 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 оборудовании 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 Intersept (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].