

УДК 621.892.8

І.А. МАНДЗЮК, К.О. ПРИСЯЖНА
Хмельницький національний університет**ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ТВАРИННИХ ЖИРІВ
ЯК "АЛЬТЕРНАТИВНОЇ СИРОВИНИ" ПРИ РОЗРОБЦІ
ЗМАЩУВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ
ПОВІДОМЛЕННЯ 1**

Розглядається напрямок досліджень з розробки змащувальних матеріалів на основі природних жирів із залученням технологій рециклінгу відходів високомолекулярних сполук. В статті представлені результати експериментальних фізико-хімічних та реометричних досліджень тваринних жирів та синтезованих на їх основі гліцеридів. Показано, що альтернативним варіантом розробки екологічно-безпечних змащувальних матеріалів можуть стати матеріали на основі тваринних жирів.

Ключові слова: тваринний жир, гліцерид тваринного жиру, рециклінг, змащувальні матеріали, реометрія

І.А. MANDZYUK, K.O. PRYSYAZHNA
Khmelnitsky National University**PERSPECTIVES OF ANIMAL FATS AS "ALTERNATIVE RAW MATERIALS"
IN THE DEVELOPMENT OF LUBRICANTS
MESSAGE 1**

Abstract – In the article the line of research on the development of lubricants based on natural fats technologies involving waste recycling macromolecular compounds. Using oils from animal fats is limited because of their low viscosity and ability to oxidize during operation. The purpose of research is to solve the above problems by creating innovative lubricants based on modified animal fats. Objectives of research related to generalization, analysis of available information on the output characteristics of animal fats, which are considered as secondary raw materials in the manufacture of plastic lubricants for new technologies of recycling. Reometric performance of the systems is determined on a rotary viscometer Brookfield CAP2000 +. Conducted a study to determine point reometrychnyh, physico-chemical studies of natural fats have shown that animal fats are noteworthy, as an alternative renewable sources of raw materials for the development of environmentally-friendly lubricating materials.

Keywords: animal fat, animal fat glyceride, recycling, lubricants, reometriya

Постановка проблеми у загальному вигляді. Одним із актуальних і перспективних напрямків вирішення екологічних проблем є залучення у промислові виробництва так званої “альтернативної сировини”. Це обумовлено в першу чергу скороченням запасів і обсягів видобування нафти, по друге – значним негативним впливом нафти і нафтопродуктів на оточуюче середовище. У зв’язку з цим в останній час відновилися дослідження із залучення природних жирів рослинного і тваринного походження до технічного використання.

Використання природних жирів у технологічних процесах, окрім переваг стосовно їх сировинного відновлення, пов’язано і рядом вагомих проблем. Усунення недоліків, у порівнянні із нафтовими і синтетичними маслами і суттєве покращення фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей природних жирів досягається шляхом відповідного очищення, хімічної обробки.

Нами розглядається напрямок досліджень з розробки змащувальних матеріалів на основі природних жирів із залученням технологій рециклінгу відходів високомолекулярних сполук.

Аналіз досліджень та публікацій. Вагомість проблеми технічного використання природних жирів, скоріш за все стане зрозумілою в середині ХХІ ст., як наслідок суттєвого зменшення ресурсів нафти і планетарного вирішення екологічних проблем.

Інтенсивні дослідження з використання природних жирів в якості гідравлічних рідин, пластичних мастил, біопалив почалися з 1980 року в Європі [1]. На сьогоднішній час продукти на основі рослинних олій займають незначний спектр на світовому ринку. Рослинні масла широко використовуються в хімічній промисловості для виробництва екологічно чистих поверхнево-активних речовин, високоякісних комбікормів, біодизельного палива, базової основи моторних, гідравлічних, пластичних мастил, різноманітних присадок до мастильних матеріалів. Практичне використання рослинних масел за останні роки помітно зросло на таких об’єктах, як сільське господарство, будівельна промисловість, спортивне та медичне обладнання. Вже сьогодні вони широко використовуються для змащення бензопил, моторних човнів, мотоциклів, снігоходів, повітряних компресорів тощо [2].

Найбільш придатними для зазначених цілей слід вважати ріпакову, соняшникову, соєву, кукурудзяну олії. Із даного переліку найбільшу увагу приділяють ріпаковій олії. При цьому слід зауважити на те, ріпакова олія має низку суттєвих недоліків з точки зору як самостійного мастильного матеріалу, так і дисперсійного середовища для пластичних мастил: а) досить високу хімічну активність, отже, термодинамічну нестабільність за рахунок, перш за все, великої кількості ненасичених зв’язків в структурі

тригліцеридів кислот; б) недостатню для дисперсійного середовища в'язкість; в) відносно низькі протизадирні і протизношувальні властивості та недостатній захист металевих поверхонь від зварювання в контактних точках при терті та зношуванні [3].

Альтернативною сировиною для виготовлення пластичних змащувальних матеріалів можуть стати технічні тваринні жири, які є доступними, нетоксичними та на 100% бідогредуючими, а також володіють змащувальними властивостями. Крім того, що є особливо важливим, тваринні жири, на відміну від рослинних олій, є відходами м'ясопереробної промисловості, їх не потрібно спеціально вирощувати. Тому з точки зору екологічного підходу (аналіз життєвого циклу – LCA) [4], за всіма показниками тваринні жири мають значну перевагу над рослинними.

Невирішені раніше частини загальної проблеми. Використання мастил на основі тваринних жирів обмежується, через їх низьку в'язкість та здатність до окислення в процесі експлуатації. Реакція окислення може привести до утворення нерозчинних сполук з великою молекулярною масою, наслідком цього є нестабільність в процесі експлуатації, важкість видалення із вузлів тертя та пошкодження металевих поверхонь механізмів [4].

Мета досліджень. Полягає у вирішенні зазначених проблем шляхом створення інноваційних мастильних матеріалів на базі модифікованих тваринних жирів. Особливо актуальним напрямком досліджень слід вважати використання для цих цілей технологій рециклінгу відходів високомолекулярних сполук, що дасть можливість регулювати в'язкість мастил, підвищити їх фізико-механічні та триботехнічні властивості.

Задачі досліджень пов'язані з узагальненням, аналізом доступної інформації, щодо вихідних характеристик тваринних жирів, які розглядаються як вторинна сировина при виготовленні пластичних змащувальних матеріалів за новими технологіями рециклінгу.

Основна частина. Жири представляють собою складну суміш гліцеридів, складних ефірів гліцерину і високомолекулярних жирних кислот (насичених і ненасичених). Вміст насичених та ненасичених жирних кислот жирів тваринного та рослинного походження наведений у [5]. Слід зауважити, що кислотний склад жирів залежить від кліматичних умов вирощування (для рослин), умов годування (для тварин) та інших факторів. На даний момент в літературних джерелах відсутні достовірні дані щодо складу курячого жиру.

Порівняльний аналіз (таблиця 1) показує, що вміст олеїнової кислоти у яловичому жирі значно перевищує її вміст у ріпаковій і соняшниковій олії. Якщо врахувати ту обставину, що ведуться дослідження на рівні генної інженерії, для досягнення більш високого рівня олеїнової та мононенасичених кислот у ріпаковій олії (сорт ріпаку "Канола"), то ця обставина уже на рівні вихідної сировини дає переваги яловичому жиру. Крім того, відсоток насичених кислот у яловичому жирі значно більший, відповідно стійкість його щодо подальших процесів полімеризації, під дією температури і світла буде значно вищою, підтвердженням чому є найменше значення йодного числа.

Таблиця 1

Вміст жирних кислот у жирах

Назва кислоти	Відсотковий вміст кислоти, %						
	Яловичий жир	Курячий жир	Ріпакова олія	Соняшник ова олія	Гліцерид яловичого жиру	Гліцерид курячого жиру	Гліцерид ріпакової олії
Пальмітинова	26	-	-	5-7,6	-	-	-
Стеаринова	23	-	1,6	2,7-6,5	-	-	-
Олеїнова	41,5	-	22,5	14-39,4	-	-	-
Міристинова	31	-	1,5	0,2	-	-	-
Лінолева	1,8	-	14	48,3-74	-	-	-
Ліноленова	2	-	2,5	0,3	-	-	-
Гексадеценева	2,5	-	-	-	-	-	-
Арахідова	-	-	1,5	0,1-0,5	-	-	-
Ерукова	-	-	60,5	0,3	-	-	-
Лауринова	-	-	-	0,1	-	-	-
Гадолеїнова	-	-	-	0,3	-	-	-
Бегенова	-	-	-	0,3-1,5	-	-	-
Лігноцерінова	-	-	-	0,5	-	-	-
Докозодієнова	-	-	-	0,3	-	-	-
Йодне число*	27	67	89	142	34	42	81

*Йодне число визначали експериментальним шляхом за методикою [5].

Результати експериментальних досліджень з визначення йодного числа, показали що найбільша сумарна кількість ненасичених зв'язків спостерігається у соняшниковій олії, дещо менше у ріпаковій, а

найменша у яловичого жиру. При порівнянні йодного числа курячого і яловичого жиру видно, що значно більшу кількість ненасичених карбонових кислот має курячий жир.

Реометричні показники досліджуваних систем визначали на ротаційному віскозиметрі Brookfield CAP2000+, у діапазоні температур від 50°C до 140°C, і швидкостях зсуву до 10670 с⁻¹.

На рисунках 1-2 наведено графіки залежностей в'язкості від температури та швидкості зсуву для тваринних жирів та рослинних олій.

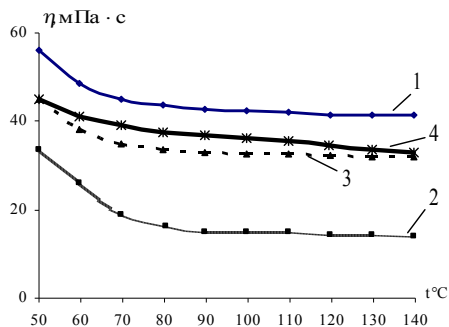


Рис.1. Залежність в'язкості від температури (при $\dot{\gamma} = 1300 \text{ с}^{-1}$) для тваринних жирів та рослинних олій
1 – яловичий жир; 2 – курячий жир;
3 – ріпакова олія; 4 – соняшникова олія

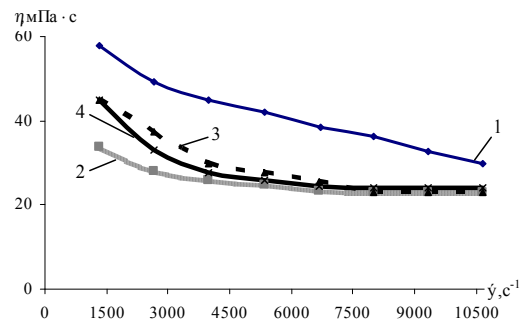


Рис.2. Залежність в'язкості від швидкості зсуву (при 50°C) для тваринних жирів та рослинних олій
1 – яловичий жир; 2 – курячий жир;
3 – ріпакова олія; 4 – соняшникова олія

На рисунках 3-4 наведено графіки залежностей в'язкості від температури та швидкості зсуву для гліцеридів синтезованих на основі тваринних жирів та рослинних олій.

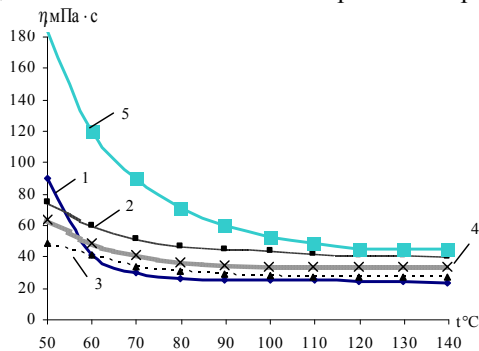


Рис.3. Залежність в'язкості від температури (при $\dot{\gamma} = 1300 \text{ с}^{-1}$) для гліцеридів синтезованих на основі тваринних жирів та рослинної олії
1 – гліцерид яловичого жиру; 2 – гліцерид курячого жиру;
3 – гліцерид ріпакової олії; 4 – гліцерид соняшникової олії;
5 – гліцерин

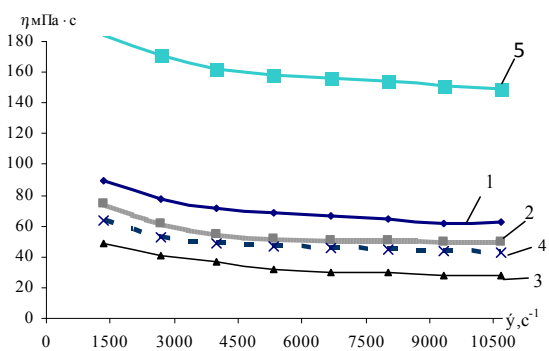


Рис.4. Залежність в'язкості від швидкості зсуву (при 50°C) для гліцеридів синтезованих на основі тваринних жирів та рослинної олії
1 – гліцерид яловичого жиру; 2 – гліцерид курячого жиру;
3 – гліцерид ріпакової олії; 4 – гліцерид соняшникової олії;
5 – гліцерин

Найбільші значення динамічної в'язкості у діапазоні від 50°C до 150°C і швидкостей деформації зсуву спостерігаються для яловичого жиру, що цілком логічно, приймаючи до уваги його хімічний склад і значну долю насичених жирних кислот. В'язкість рідких олій (ріпакова та соняшникова), в залежності від тих самих параметрів мало відрізняються за характером зміни (рис.1-2). Слід відмітити зростання в'язкості гліцеридів, синтезованих із досліджених жирів, у порівнянні з в'язкістю чистих жирів. За характером течії дослідженні жири та їх гліцериди ведуть себе як в'язкопластичні рідини (рис.5), і з коефіцієнтом кореляції 90-98% апроксимується рівнянням Herschel-Balkley:

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$$

де τ – напруження зсуву, дін/см²;
 τ_0 – статичне значення напруження зсуву, дін/см²;
 k – коефіцієнт в'язкості, мПа·с;
 $\dot{\gamma}$ – швидкість зсуву, с⁻¹;
 n – індекс плинності.

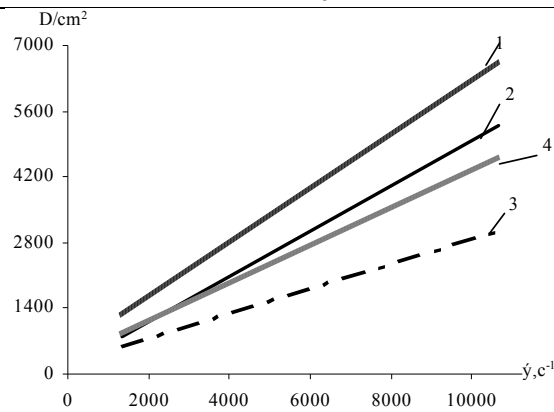


Рис. 5. Залежність напруги зсуву від швидкості зсуву (при 50°C)
 1 – гліцерид яловичого жиру; 2 – гліцерид курячого жиру;
 3 – гліцерид ріпакової олії; 4 – гліцерид соняшникової олії;

Нами досліджено зміну властивостей жирів і відповідних гліцеридів під дією температури і кисню повітря. Дослідженні зразки жирів піддавали термообробці за режимом $t=150^{\circ}\text{C}$, $\tau=0,5$ год, кількість циклів 20. результати досліджень наведені на рис.6-7, в таблиці 2.

Таблиця 2

Властивості жирів і їх гліцеридів після термообробки

Склад	Йодне число вихідної речовини	Йодне число після термообробки	Вихідна в'язкість, η_0 , при 50°C, мПа·с	Зміна в'язкості при 50°C, % ¹⁾	Зміна в'язкості при 100°C, % ²⁾	Зміна в'язкості при 140°C, % ³⁾
Соняшникова олія	140	124	45	+18	+22	+10
Ріпакова олія	90	82	45	0	+25	+35
Яловичий жир	27	24	56	-7	-14	-10
Курячий жир	67	55	34	+67	+70	+67
Гліцерид соняшникової олії	106	108	64	+9	+2	+2
Гліцерид ріпакової олії	81	82	50	+12	+13	+16
Гліцерид яловичого жиру	27	27	92	+10	+8	+9
Гліцерид курячого жиру	43	42	75	+8	+11	+10

$$1) \eta_{50} = \frac{\eta_t - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100\%; \quad 2) \eta_{100} = \frac{\eta_t - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100\%; \quad 3) \eta_{140} = \frac{\eta_t - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100\%$$

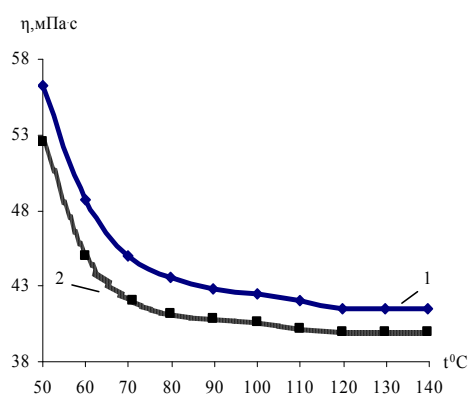


Рис.6. Залежність в'язкості від температури (при $\dot{\gamma}=1300\text{c}^{-1}$)
 1 – яловичий жир
 2 – яловичий жир після термообробки

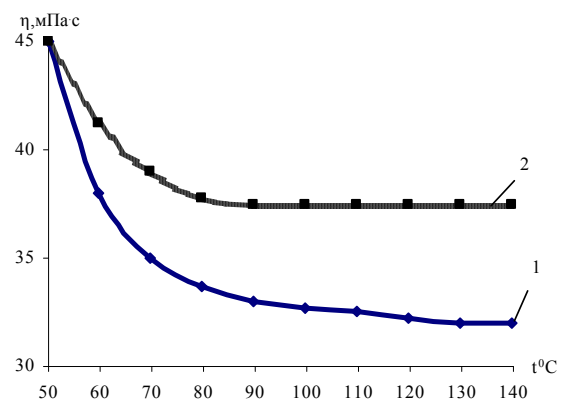


Рис.7. Залежність в'язкості від температури (при $\dot{\gamma}=1300\text{c}^{-1}$)
 1 – ріпакова олія
 2 – ріпакова олія після термообробки

Встановлена тенденція до зменшення йодного числа після термообробки вихідних жирів (соняшникова та ріпакова олії, курячий жир). Для яловичого жиру йодне число після термообробки практично не змінюється. Що стосується гліцеридів відповідних жирів, то після термообробки їх йодне число не змінюється.

Вимірювання динамічної в'язкості жирів та їх гліцеридів після термообробки показали наступне: у

порівнянні з вихідними жирами, після термообробки в'язкість соняшникової, ріпакової олій збільшується на 18–35%, курячого жиру на 67–70%. Для яловичого жиру зниження в'язкості складає 7–14%.

При термообробці гліцеридів жирів для всіх досліджених зразків у порівнянні з не термообробленими, спостерігається загальна тенденція до збільшення в'язкості у межах значно менших по відношенню до жирів, від 2–16%. Тобто з точки зору стабільності реологічних властивостей і йодного числа гліцериди відповідних жирів мають перевагу у порівнянні з вихідними жирами.

Висновки. Проведені точкові дослідження з визначення реометричних, фізико-хімічних досліджень природних жирів показали, що тваринні жири заслуговують на увагу, як альтернативне відновлювальне сировинне джерело для розробки змащувальних екологічно-чистих матеріалів.

Література

1. Евдокимов А. Ю. Топлива и смазочные материалы на основе растительных и животных жиров / Топлива и смазочные материалы на основе растительных и животных жиров / Евдокимов А. Ю., Фукс И. Г., Багдасаров Л. Н. - М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1992. - 118 с.
2. Евдокимов А. Ю. Смазочные материалы и проблемы экологии / А. Ю. Евдокимов, И. Г. Фукс. - М.: Нефть и газ, 2000. - 423 с.
3. Сіренко Г. О. Зношування металічних поверхонь при мащенні полікомпонентними композиціями на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи / Г. О. Сіренко, О. В. Кузишин, Л. Я. Мідак, Л. М. Кириченко, В. І. Кириченко // Фізика і хімія твердого тіла. - 2007. - №3. - С. 641-650
4. Топливо, смазочные материалы и технические жидкости / [Остриков В. В., Нагорнов С. А., Клейменов О. А. и др.]. - Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. - 304 с.
5. Зиновьев А. А. Химия жиров / А. А. Зиновьев. - М.: Пищепромиздат, 1952. - 543 с.

References

1. Evdokimov A. Yu. Topliva i smazochnyie materialyi na osnove rastitelnyih i zhivotnyih zhirov / Topliva i smazochnyie materialyi na osnove rastitelnyih i zhivotnyih zhirov / Evdokimov A. Yu., Fuks I. G., Bagdasarov L. N. - M.: TsNIITE neftehim, 1992. - 118 s.
2. Evdokimov A. Yu. Smazochnyie materialyi i problemy ekologii / A. Yu. Evdokimov, I. G. Fuks. - M.: Neft i gaz, 2000. - 423 s.
3. Sirenko H. O. Znoshuvannya metalichnykh poverkhon' pry mashchenni polikomponentnyimi kompozitsiyami na osnovi khimichno-modyfikovanoyi ripakovoyi olyvy / H. O. Sirenko, O. V. Kuzyshyn, L. Ya. Midak, L. M. Kyrychenko, V. I. Kyrychenko // Fyzyka i khimiya tverdoho tila. - 2007. - №3. - S. 641-650
4. Toplivo, smazochnyie materialyi i tehnicheskie zhidkosti / [Ostrikov V. V., Nagornov S. A., Kleymenov O. A. i dr.]. - Izd-vo Tamb. gos. tehn. un-ta, 2008. - 304 s.
5. Zinovev A. A. Himiya zhirov / A. A. Zinovev. - M.: Pischepromizdat, 1952. - 543 s.

Рецензія/Peer review : 8.4.2014 р. Надрукована/Printed : 17.5.2014 р.
Рецензент: Параска Г. Б., д. т. н., проф. проректор з наукової роботи
Хмельницького національного університету