

Ольга Газришків, Олександр Завойко

ПИТАННЯ ВИБОРУ МАСТИЛ ДЛЯ ЕТИЛЕНОВИХ КОМПРЕСОРИВ НАДВИСОКОГО ТИСКУ

Вступ

До 60% поліетилену високого тиску використовується для виготовлення плівок, 20%- для виготовлення виробів методом лиття і наддуву – тари для харчової промисловості, виробів побутової хімії і дитячих іграшок, 20%- для виготовлення спеціальних плівок, які стійкі до термо- і фотоокисних процесів, конденсаторних плівок і кабельної ізоляції з підвищеними вимогами до теплового старіння і діелектричних властивостей.

У виробництві поліетилену високого тиску [27, с.51] одним із важливих завдань є вибір оливи високої якості для мащення ущільнень циліндрів або штоків етиленових компресорів. Підведення рідкого мастильного матеріалу до пари тертя здійснюють або впорскуванням його в газ на фазі всмоктування (при використанні ущільнення з поршневыми кільцями), або подачею його через отвори свердління ущільнювального елемента (при використанні сальникового ущільнення) [1, с.5; 3, с.3]

Згідно [1, с.5], в компресорах при стиску газів до 22-40 МПа питомі навантаження на ущільнювальні елементи досягають 7-10 МПа. В етиленових компресорах газ стискається від 25 до 120 МПа в першому ступені і від 120 до 250-350 МПа в другому ступені. Таким чином, ущільнювальні елементи цих компресорів зазнають при мащенні впливу граничних питомих навантажень від гідродинамічного до граничного режиму і навіть до заїдання [2, с.19].

В етиленових компресорах використовують такі пари тертя:

- плунжер з азотованої сталі 38ХМЮА або з покриттям карбідом вольфраму, ущільнювальні елементи зі спижу Бр ОСН 7-13-1,
- втулка циліндру з карбиду вольфраму типу ВК-6, ущільнювальні кільця із спеціального легованого чавуну або зі спижу Бр ОФ 10-1.

Висунуті вимоги до зносостійкості поверхонь тертя: інтенсивність зношування контртіла зі стопу ВК-6 не повинна перевищувати 0,02 мкм / год. або 0,05 мм за 2500 год. роботи компресора. Термін заміни ущільнювальних кілець повинен складати 15000-25000 год. проти досягнутих 2000-12000 год. на нафтових, полібутенових та

полігліколевих олів. Тиск нагнітання становить 200-300 МПа, температура газу в кінці процесу стиску в циліндрі досягає 100 °С, середня швидкість поршня – до 2,5 м/с.

Властивості і природа олів в основному визначають якісні показники кінцевого продукту – поліетилену та надійність роботи ущільнень поршнів і плунжерів етиленових компресорів. Для мащення пар тертя цих компресорів використовують мінеральні (в основному нафтові – «білі» оливи), полібутенові і полігліколеві оливи [3, с.3; 4, с.156].

До олів висунуті такі технічні вимоги: прозорість, безбарвність і відсутність осаду і механічних домішок, в'язкість близько до 450 сСт при 30 °С, 200 сСт при 50 °С, 50 сСт при 100 °С; температура спалаху повинна бути більша, ніж на 20 °С, від максимально допустимої (100-110 °С), але краще не менша 200 °С; температура застигання – не більше 0 °С; кислотне число – не більше 0,4 мг КОН/г; рН 5,5-7,5; число омилення 0 мг КОН/г; вміст вологи не більше 0,1%; зольність – 0%, точка покаламутнення 1% водного розчину – не більше 80 °С.

За даними виробників нафтові і полігліколеві оливи за переважаючою кількістю показників задовольняють ці вимоги (табл. 1).

Фізико-хімічні властивості і кількість оливи, що попадає в кінцевий продукт, визначають властивості поліетилену і його застосування для кабельної ізоляції, виробів, що контактують з харчовими продуктами тощо.

Вміст оливи суттєво впливає на такі якісні показники поліетилену як стійкість до теплового старіння та розтріскування і фотоокисних процесів та тангенс кута діелектричних втрат, діелектричну проникність, пробивну електричну напругу, санітарно – хімічні (органолептичні) властивості. Вміст оливи в поліетилені визначають за ІЧ- спектроскопією (градування за розчином у CCl₄), тангенсом кута діелектричних втрат при частоті 10³, 10⁴, 10⁶ Гц, діелектричною проникністю при частоті 10⁶ Гц. Визначаються також показники текучості розливу в г за 10 хв. (ПТР), зміни границь міцності і текучості при розтягуванні.

Вимоги до фізико-хімічних властивостей поліетилену визначають за ГОСТ 16337-77 (для поліетилену) і ГОСТ 16336-77 (для композицій поліетилену). Діелектричні властивості поліетилену та його композицій визначаються за:

- тангенсом кута діелектричних втрат – за ГОСТ 22372-77;
- електричною міцністю при змінній напрузі частотою 50 Гц – за ГОСТ 64333-71;

• діелектричною проникністю при частоті 10^6 Гц – за ГОСТ 22372-71;

• стійкістю до теплового старіння – за ГОСТ 16336-77

До якісних показників поліетилену варто віднести і блок-ефект (склеювання плівок) та вміст екстрагованих речовин, що знаходяться у первинному поліетилені і які виділяються з нього при вторинній термопереробці. Вміст цих речовин визначається надлишком органічних

Таблиця 1

Характеристика властивостей нафтових і поліліколевітичних
(за даними виробника)

Показник	Risella - 33	ІКМ -40	НКМ - 70	Ланпрол 2502 - 2- 70	Cotes - 210 DS
Густина, кг/м^3 , при 20°C	884	873	884	1078*	1080*
Коефіцієнт заломлення світла при 20°C	1,4820	1,4794	1,4800	-	-
В'язкість динамічна, сПз, при 30°C	104	-	-	353	423
В'язкість кінематична, сСт: при 30°C	126	80,2	180	417	462
при 50°C	42,4	39,3	70,4	182	186
при 100°C	8,8	8,8	10,6	54,0	46,8
Кислотне число, мг КОН/г	0,007	0,006	0,006	0,019	0,016
Температура застигання, $^\circ\text{C}$	-20	-13	-10	-	-
Температура спалаху в закритому тиглі, $^\circ\text{C}$	202	195	205	216	220
Вміст води, %	0	0	0	-	-
Вміст механічних домішок, %	0	0	0	0	0

* при 30°C

речовин при мащенні етиленових компресорів мінеральними оливами, а також використанням легких мінеральних олів у якості розчинників при перекисному ініціюванні полімеризації етилену.

Техніко-економічне обґрунтування забезпечення мащення ущільнювальних елементів пов'язано не лише із якістю поліетилену, але й з простим компресорного обладнання на ремонт (по 2-7 днів 2-3 рази на рік), що для виробництв високої виробності, яким є синтез поліетилену,

обергається значними економічними втратами. При цьому необхідно додати, що, після кожної заміни ущільнення, виникає необхідність 100-300 год. подавати через лубрикатори надлишок оливи для припрацювання паритертя. Годі поліетилен, що вироблений у цей період, містить значну кількість оливи і не відповідає вимогам, що висунуті до матеріалів кабельної ізоляції.

Розчинність рідких олів в етилені

Вихідний робочий газ при виробі поліетилену – сухий етилен (99,0-99,9%), рента – домішки (пропілен, пропан, етан, метан, водень, азот та інші неагресивні гази). Жорстко контролюється вміст O_2 , бо навіть сліди його викликають полімеризацію етилену до реактора.

При вирішенні проблеми мащення етиленових компресорів варто враховувати, що з підвищенням температури газу розчинність олів в етилені зростає, але мінімум розчинності при цьому зміщується у бік більш високого тиску [11, с.3; 12, с.5; 13, с.3]. Таким чином, досягаючи високої мастильної здатності олів, можна знизити температуру в зоні контакту, в якій буде й спостерігатися максимальна розчинність оливи в етилені.

Відомо [11, с.3; 21, с.3], що із збільшенням температури розчинність газу в оливах зростає, але при цьому мінімум розчинності зміщується у бік більших тисків. Крім того, згідно [3, с.3; 11, с.3; 13, с.3; 21, с.3] в загальному випадку із зростанням молекулярної маси олів інтервал тисків, в яких спостерігається мінімум розчинності R, розширюється (рис. 1). При цьому із зростанням молекулярної маси для одного гомологічного ряду вуглеводнів розчинність їх в етилені зменшується. Виходячи з цього, необхідно прагнути використовувати оливи з достатньо великою молекулярною масою.

Відомо [11, с.3], що ізомери розчиняються в газах краще, ніж речовини нормальної будови, а їх газна розчинність рідини і газу зростає із наближенням їх фізичних і хімічних властивостей (рис. 1). Так, в етилені

краще розчиняються оливи з етиленовим та іншим вуглеводневими ланцюгами.

Максимальна розчинність оливи в етилені при температурах до 50-100°C і тисках до 200-300 МПа досить значна і складає, в залежності від природи оливи від 300 до 3000 г/м³ етилену (в перерахунку на нормальні фізичні умови), що становить від 0,25 до 2,5 кг на 1 кг стиснутого етилену [11, с.3; 13, с.3; 22, с.5].

Таким чином, збільшена взаємна розчинність газу і оливи (наприклад, вазелінової, нафтенової, полібутенової) буде знижувати

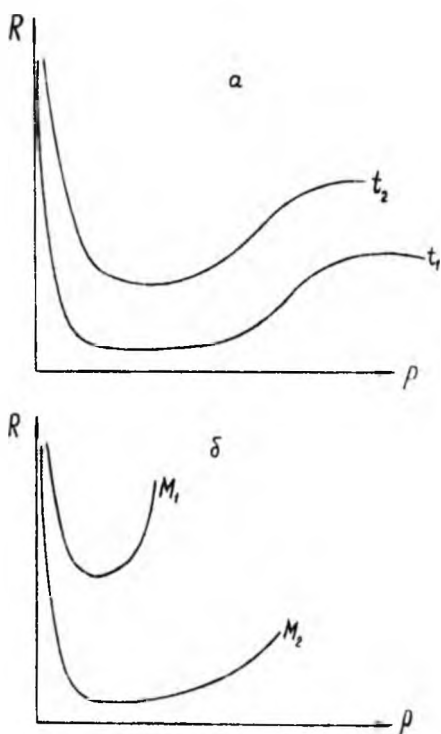


Рис. 1. Узагальнені залежності розчинності рідин у газі при сталій температурі і підвищенні тиску [11]: а - $t_1 < t_2$; б - $M_1 < M_2$

експлуатаційні властивості олив, що приводить до малого терміну працездатності ущільнень.

Виходячи з цих даних, при виборі олив для мащення етиленових компресорів необхідно застосовувати оливи з великою молекулярною масою нормальної будови, при цьому можна досягнути ефекту збільшення антифрикційних властивостей за рахунок підвищення в'язкості.

В'язкісно - температурні властивості

В'язкісно температурні властивості машинних, нафтових і поліліколевих олив для етиленових компресорів надвисокого тиску оцінювали за:

- показниками динамічної η та кінематичної ν_t в'язкостей при 20, 30, 45, 50, 90 і 100°C (табл. 2);
- термічними коефіцієнтами співвідношеннями в'язкостей при двох температурах t_1 і t_2 :

$$K_1 = \frac{\nu_{t_1}}{\nu_{t_2}}$$

де ν_{t_1} - кінематична в'язкість при 45 °С (K_1) або при 50 °С (K_2);

ν_{t_2} - кінематична в'язкість при 90 °С (K_1) або при 100 °С (K_2);

(*для полібутенів $K_1 = \nu_{45^\circ} / \nu_{100^\circ}$);

- температурним коефіцієнтом в'язкості

$$TKB_1 = \frac{\nu_{20^\circ}}{\nu_{t_1}} \quad \text{або} \quad TKB_2 = \frac{(\nu_{t_1} - \nu_{t_2})}{\nu_{t_1}}$$

наприклад: для малов'язких і середньов'язких олив

$$TKB_1 = \frac{\nu_{20^\circ}}{\nu_{t_1}} \cdot \nu_{t_1}$$

для високов'язких олив

$$TKB_1 = \frac{\nu_{20^\circ}}{\nu_{t_1}} \cdot \nu_{100^\circ} \cdot 1,25;$$

в роботі використали коефіцієнт $TKB_2 = \frac{\nu_{20^\circ} - \nu_{t_1}}{\nu_{t_1}} + K - 1$;

* інтервальним коефіцієнтом в'язкості

$$\Delta I = \frac{V_{t_1} - V_{t_2}}{t_2 - t_1};$$

в роботі використали коефіцієнт

$$\Delta T = \frac{V_{90^\circ} - V_{30^\circ}}{t_{90^\circ} - t_{30^\circ}}$$

* параметрами α і β кривої $\lg v = \alpha + \beta \lg t$, де β - тангенс тупого кута нахилу прямої $\lg v = \varphi(\lg t)$ до вісі абсцис, в роботі використали більш зручніше для визначення гострого кута прямої залежності в'язкості від зворотної температури:

$$\lg v_i = a_i + b_i \lg \frac{1}{T},$$

$$\text{де } b_i = \frac{\lg \frac{V_{t_2}}{V_{t_1}}}{\lg \frac{t_2}{t_1}}, \quad i = 1, 2, 3$$

$$\text{для } t_1 = 30^\circ \text{C}, t_2 = 90^\circ \text{C} \quad b_1;$$

$$t_1 = 30^\circ \text{C}, t_2 = 60^\circ \text{C} \quad b_2;$$

$$t_1 = 60^\circ \text{C}, t_2 = 90^\circ \text{C} \quad b_3.$$

Меншим значенням показників K_1 , TKB_2 і ΔT в'язкісно-температурним властивостям олив дають високу оцінку.

За тангенсом гострого кута нахилу прямої $\lg \eta = f(\lg \frac{1}{T})$ до вісі абсцис визначили пологість в'язкісно-температурної характеристики оливи: чим менший коефіцієнт b , тим менша зміна в'язкості від температури. Цей параметр застосували на заміну менше визначеного індексу в'язкості.

Результати розрахунків коефіцієнтів K_1 , TKB_2 , ΔT і b_1 , b_2 , b_3 для нафтових, полігліколевих і полібутенових олив та глицерину зведені в табл.3. Коефіцієнти K_1 , TKB_2 , ΔT є умовними і застосовуються для оцінки і порівняння в'язкісно-температурних властивостей олив одного рівня в'язкості, а для коефіцієнтів b_1 , b_2 , b_3 ці оцінки можна застосовувати для більш широкого діапазону в'язкостей.

Аналіз результатів, приведених в табл. 2 і 3, показує, що для нафтових олив Vitorex-334, Esso-Christo, 5350, Risella-33, НКМ-40 близької в'язкості кінематична в'язкість дорівнює при 90°C 10,4-11,3 сСт та при 45°C 47,8-53,8 сСт, коефіцієнт K_1 коливається від 4,4 до 5,08.

Таблиця 2

Антифрикційні та в'язкісно-температурні властивості і температура спалаху мінеральних і синтетичних олів для етиленових компресорів надвисокого тиску

Олива	Антифрикційні властивості на ЧКМТ		Кінематична в'язкість (мм ² /с) при температурі		Температура спалаху, °С	
	N, Н	d, мм	45°С	90°С	закритий тигель	відкритий тигель
1	2	3	4	5	6	7
Vitorex-334	238	0,60	49,7	11,3	206	-
Esso-Christo	213	0,69	53,8	10,6	212	-
5350	205	0,55	52,5	11,9	202	-
Risella-33	199	0,65	49,1	10,4	202	221
Risella-33+50% ПВБЕ	217	0,63	361	68,7	85	170
Risella-17	164	0,93	12,3	4,2	-	-
НКМ-40	203	0,66	47,8	10,7	195	-
НКМ-70	201	0,46	83,2	15,9	205	-
KPL-201	185	0,87	89	15,4	220	-
Witco CL-1000	190	0,45	143	23,0	230	>240
Witco CI.-1200	195	0,46	184	26,0	250	>250
Witco CI.-1500	220	0,46	215	29,5	250	>250
Компресорна-12(М)	278	0,92	110	11,5	-	-
Індустріальна-20	242	1,07	32,6	9,2	-	-
Авіаційна МС-20	281	0,57	414	20*	-	-
Вазелінова медична	201	0,65	44,6	10,0	-	-
Полі α-олефінова	287	0,61	235**	35,8*	306	-
Полі α-олефінова+4%СКЕІа	277	0,61	258**	39,1*	240	-
Полібутен для сукцинімідних присадок	320	0,45	5839	288*	285	-
Полібутен Тредкаг-99	201	0,45	1074	53,7*	275	-

Продовження табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
Полігліколева КСМ	398	0,77	232	61	218	-
Orites-210 DS	447	0,64	237	59	220	250
Лапрол-2502-2-70	402	0,68	230	60	216	
Лапрол-2002	238	0,62	163	40,5	234	
Лапрол-3003	308	0,41	176	41,8	-	-
Polyol LG-56	320	0,52	175	41,7	-	-
Syntheso D-201	287	0,61	245	62	242	250
Syntheso D-201N	370	0,56	262	62,2	106	120
Syntheso D-202	451	0,67	265	57,9	238	270
Brclox CG-1300	328	0,63	205	63,2	214	285
Brclox CL-1400	369	0,66	222	58,2	247	290

• 100 °С; ** 50 °С

ТКВ₂ – від 2,6 до 4,57; ΔТ – від 1,16 до 2,0 сСт/°С; b₁ – від 1,838 до 2,245; b₂ – від 1,581 до 2,322; b₃ – від 1,997 до 2,903.

Зменшення в'язкості оливи Risella від 10,4 до 4,2 сСт (на ~60%) при 90 °С і від 49,1 до 12,3 сСт (на ~75%) при 45 °С приводить до зменшення коефіцієнтів: K₁ від 4,72 до 2,93 (на ~62%); ТКВ₂ – від 3,32 до 1,89 (на ~43%); ΔТ – від 1,86 до 0,25 сСт/°С (на ~87%); b₁ – від 2,245 до 1,379 (на ~35%); b₂ – від 1,861 до 1,274 (на ~32%); b₃ – від 2,903 до 1,555 (на ~46%).

Зменшення в'язкості оливи НКМ на ~33% при 90 °С і на ~43% при 45 °С приводить до зменшення коефіцієнтів: K₁ на ~15%; ТКВ₂ на ~31%; ΔТ на ~62%; b₁ на ~20%; b₂ на ~22%; b₃ на ~18%.

А для статистичного кополімеру оксидів пропілену та етилену оливи КСМ, Orites-210 DS і Лапрол-2502-2-70 [26, С.46] близької в'язкості ці коефіцієнти мало змінюються.

Для полібутенів і мінеральних оливи коефіцієнти K₁, ТКВ₂, ΔТ коливаються в широких межах, у той же час коефіцієнти b₁, b₂, b₃ є порівняльними з нафтовими і полігліколевіми оливами.

Таким чином, можна ввести середню суму всіх коефіцієнтів для узагальненої оцінки в'язкісно-температурної характеристики оливи (табл. 3). За цією оцінкою отримаємо ряд оливи за в'язкісно-температурними властивостями (в порядку високої оцінки):

нафтові > полігліколеві > полібутенові.

Таблиця 3

В'язкісно-температурні характеристики нафтових і полігліколевих олів для мащення етиленових компресорів надвисокого тиску

Олива	В'язкісно-температурні коефіцієнти					
	K_1	TKV_2	ΔT	b_1	b_2	b_3
Нафтова:						
Risella-33	4,72	3,32	1,86	2,245	1,861	2,903
Risella-17	2,93	1,89	0,25	1,379	1,274	1,555
НКМ-70	5,23	3,74	3,07	2,303	2,022	2,783
НКМ-40	4,47	2,60	1,16	1,838	1,581	2,278
Esso-Christo	5,08	3,91	1,83	2,215	2,099	2,414
Vitorex-334	4,40	4,57	2,00	2,233	2,322	2,081
5350	4,41	4,11	1,99	2,187	2,176	1,997
Полібутенова:						
Полібутен для сукцинімідних присадок (M-860)	20,27*	8,18	265,8	3,443	3,065	4,070
Полібутен Тредкат 99 (M-460)	20,0*	3,56	27,55	2,283	1,956	2,844
Risella-33+50% полібутену (M-860)	7,02	5,64	13,05	2,693	2,572	2,900
Risella-33+30% полібутену (M-860)	4,87	5,05	1,99	2,214	2,468	1,781
Полігліколева:						
КСМ	3,80	2,77	6,37	1,804	1,681	2,014
Orites-210 DS	4,02	2,60	6,72	1,873	1,574	2,384
Лапрол-2502-2-70	3,83	2,61	5,95	1,765	1,610	2,030
Гліцерин	8,27	6,61	6,25	2,931	2,783	3,190
Мінеральна:						
Компресорна 12 (M)	5,67	3,68	3,55	2,255	2,004	2,702
Вазелінова	4,47	2,86	1,13	1,872	1,715	2,140
Індустріальна-20	3,53	2,57	0,83	1,686	1,607	1,821
Авіаційна МС-20	6,44	3,75	14,9	2,448	2,009	3,197

Оцінка в'язкісно-температурних властивостей олів за середньою сумою коефіцієнтів b_1, b_2, b_3 , які враховують пологість залежності $\nu = f(T)$ на різних температурних ділянках дає інший ряд олів за в'язкісно-температурними властивостями (в порядку високої оцінки):

полігліколеві > нафтові > полібутенові.

Залежності в'язкості від температури і тиску, що представлені на рис. 2-4 [3, с.3; 14, с.3], підтверджують переваги полігліколевих олиव. Так, на рис. 2 приведена залежність динамічної в'язкості η (сПа) для вихідної нафтової (1) і гліколевої (3) оливи і цих оливи у стані насичення етиленом (2 і 4 відповідно) від температури. Як видно з рис. 2, в'язкість полігліколевої оливи Orites 88 DS (сучасне позначення марки Orites

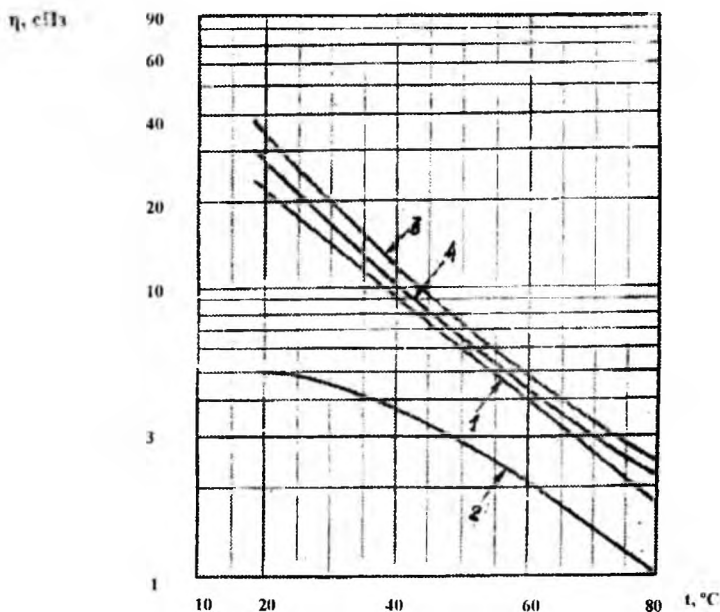


Рис. 2. Залежність динамічної в'язкості вихідної оливи (1,3) та оливи у стані насичення етиленом (2,4) від температури: 1,2 – нафтова олива SAE-40 (Risella-33), 3,4 – полігліколева олива Orites 125 DS (Orites 88 DS) [3, 14]

125 DS) мало зменшується при насиченні її етиленом, у той час як насичення етиленом нафтової оливи SAE-40 (типу Risella-33) значно

зменшує в'язкість і міняє саму залежність $\eta=f(t)$.

На рис. 3 і 4 показані залежності динамічної в'язкості від тиску нафтової Codex H23, полігліколевих Orites 88DS (сучасна Orites 125 DS), Ucon 75H 1400, Orites 210 DS (сучасна Orites 270DS) і полібутенових Orites L66 (сучасна Orites 125 MS) та Orites L100 (сучасна Orites 270 MS) олів при температурах 50⁰; 80⁰С.

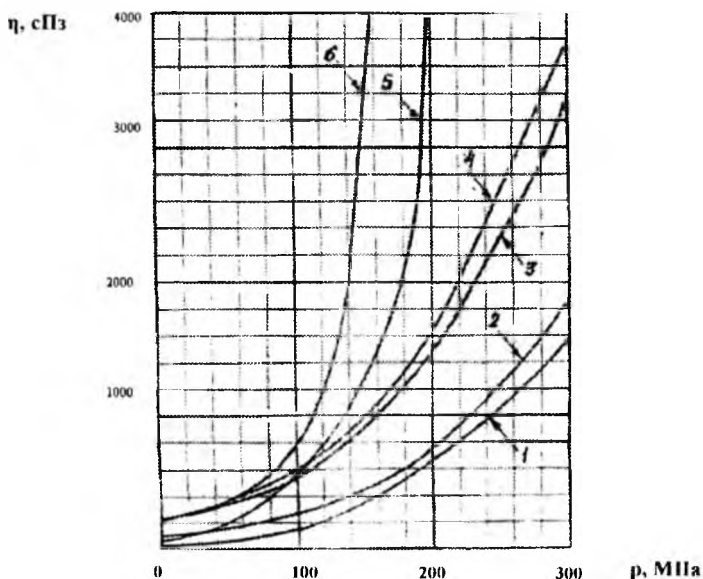


Рис 3. Залежність в'язкості оливи від тиску при 50⁰С :

- 1 - нафтова олива Codex H23; 2 - полігліколева олива Orites 125 DS (Orites 88DS); 3 - полігліколева олива Ucon 75H 1400, 4 - полігліколева олива Orites 270 DS (Orites 210 DS);
- 5 - полібутенова олива Orites 125MS (Orites L 66), 6 - полібутенова олива Orites 270 MS (Orites L 100) [3; 14]

Як видно з рис. 3, для нафтової оливи Codex H23 і низькомолекулярної полігліколевої оливи Orites 125 DS ця залежність носить пологий характер, для високомолекулярних полігліколевих оливи Ucon 75H 1400 і Orites 270 DS в'язкість при збільшенні тиску зростає більш стрімко, а для полібутенових оливи Orites 125 MS і Orites 270 MS ця

стрімкість настільки значна, що виникає питання про можливість застосування полібутенових олиव для мащення при $t > 50$ °C і $p > 150$ МПа.

Разом з тим, полібутенові оливи мають достатньо високі температури спалаху ($t_{сп}$) [20, с.3], які зростають із зростанням молекулярної маси (М):

М	660	700	780	940	1410	1520
$t_{сп}$, °C	280	325	360	>500	>500	>500

На рис. 4 показані залежності динамічної в'язкості від тиску для полігліколевих олив Orites 125 DS (Orites 88 DS) і Orites 270 DS (Orites 210 DS) при температурі 50 і 80 °C. Як видно з рис. 4, збільшення температури приводить до меншої стрімкості залежності в'язкості від тиску, і тим значніший цей ефект зменшення в'язкості і стрімкості, чим більша молекулярна маса полігліколевої оливи.

Антифрикційні властивості

Навантажувальну здатність та протизносні властивості олив досліджували на чотирикульовій машині тертя (ЧКМТ) [15, с.5; 16, с.3; 17, с.38; 18, с.33; 19, с.5]: кульки зі сталі ІІХ-15 (ІІRC 52-54) діаметром 12,7 мм, час навантаження $t_{хв}$ і 4 год, а число обертів верхньої кульки 1140 і 1470 об. за хвилину при випробуваннях на навантажувальну здатність та протизносні властивості відповідно (в останньому випадку осьова навантага дорівнювала 200 Н).

Результати випробувань на ЧКМТ на навантажувальну здатність (навантаження заїдання на одну кульку N_1) та протизносні властивості (середній діаметр плями зносу d_f) зведені в табл. 2.

Як видно з табл. 2, за навантажувальною здатністю оливи розташовані у ряд:

полігліколеві ($N_1=238-447$ Н) > полібутенові ($N_1=190-320$ Н) > мінеральні ($N_1=201-281$ Н) > нафтеніві ($N_1=164-238$ Н),

а за протизносними властивостями:

полібутенові ($d_f=0,45-0,46$ мм) > полігліколеві (0,41-0,77 мм) > нафтеніві ($d_f=0,46-0,93$ мм) > мінеральні ($d_f=0,57-1,07$).

Відомо, що підвищення вмісту вологи в полігліколевих оливах знижує протизносні властивості олив і якісні показники поліетилену.

Додавання до нафтенової (порівняйте Risella-33 і Risella-33+50%полівінілбутилового ефіру (ПВБЕ) [5]), полі- α -олефінової (порівняйте цю оливу та її при додаванні 4% СКЕПа) та полігліколевої (порівняйте Syntheso D-201 та Syntheso D-201 N) олке протизадирних,

протизносних і в'язкісних присадок приводить до значного зниження температури спалаху (табл. 2)

Сумісність олиव з поліетиленом

Досліджували властивості поліетилену марки 10803-020, отриманого в автоклавному реакторі при мащенні компресорів нафтовою оливою Risella-33, та її штучних сумішей з 0,10 та 0,15% олив: полігліколевих Orites-210 DS та Syntheso-201 N, полівінілбутилового ефіру (ПВБЕ) та суміші 70% ПВБЕ+30% Risella-33 без або з додаванням термостабілізаторів та 0,1-0,5% інгібіторів ланцюгового процесу окислення - іонол, нонокс, діафен.

Штучні суміші отримували на лабораторному змішувачі «Венбері» при змішуванні на протязі 5-7 хв. при 120-130⁰С. Далі гоували пігулки, які піддавали вальцюванню при 160 ± 5⁰С і фрикції 1:1,2 на протязі 2-16 год.

Визначали такі показники:

- тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg } \delta$ при частоті 10⁶ Гц за ГОСТ 22372-77;
- електричну міцність $U_{\text{кр}}$ при змінній напрузі частотою 50 Гц за ГОСТ 6433 3-71;
- діелектричну проникність ϵ при частоті 10⁶ Гц за ГОСТ 22372-77;
- густину ρ , границю текучості σ_{T} , границю міцності $\sigma_{\text{в}}$ та відносне подовження при розриві за ГОСТ 16337-77.

При цьому враховували методи визначення органолептичних, діелектричних, фізико-механічних властивостей і стійкості до термоокисного старіння [23, с.58, 24, с.55; 25, с.56]. Так, поліетилен для кабельної ізоляції за ГОСТ 16336-79 повинен мати такі показники:

- тангенс кута діелектричних втрат при частоті 10⁶ Гц не більше $\text{tg} \delta \leq 3 \cdot 10^{-4}$;
- діелектрична проникність при частоті 10⁶ Гц не більше $\epsilon \leq 2,3$;
- електрична міцність при товщині зразка 1 мм і змінній напрузі 50 Гц не менше $U_{\text{кр}} > 40 \text{ кВ.мм.}$

Результати лабораторних досліджень зведені в табл. 4. Як видно з табл. 4, стійкість до теплового старіння для поліетиленових композицій

Таблиця 4

Фізико-механічні та діелектричні властивості поліетилену марки 10803-020, синтезованого при попаданні нафтоєвкої оливи Risella-33, при додаванні 0,15% різних олив і термооксидантів 01 і 02

Рецептура	Добавки оливи	Час теплового старіння, год.	ρ , кг/м ³	ПТР, г/10 хв.	$\text{tg}\delta$, 10 ⁻⁴	σ , МПа	σ_T , МПа	γ , %
-	-	0	918,5	2,05	1,0	12,65	9,91	630
-	Syntheso – D201 N	0	919,2	2,16	2,11	12,75	10,39	613
0,2	Syntheso – D201 N	0	919,5	2,07	1,95	13,54	10,39	595
0,2	Syntheso – D201 N	6	-	11,6	10,95	9,32	10,89	555
0,2	Syntheso – D201 N	8	-	не впр	16,8	8,50	9,90	430
0,1	Syntheso – D201 N	0	920	2,15	1,95	12,96	10,3	598
0,1	Syntheso – D201 N	6	-	2,21	1,99	12,85	10,2	574
0,1	Syntheso – D201 N	8	-	2,26	4,28	11,67	10,0	563
-	ПВБЕ	0	918,3	2,15	1,68	12,56	10,4	583
0,2	ПВБЕ	0	918,5	2,22	1,65	13,54	11,09	608
0,2	ПВБЕ	6	-	2,41	1,71	13,44	10,79	561
0,2	ПВБЕ	8	-	2,51	2,5	13,34	10,59	560
0,1	ПВБЕ	0	918,5	2,20	1,15	12,75	10,79	593
0,1	ПВБЕ	6	-	2,22	1,52	12,16	10,20	565
0,1	ПВБЕ	8	-	2,30	1,85	11,28	9,42	577
-	ПВБЕ+30% Risella-33	0	918,3	2,06	1,98	12,56	9,71	600
0,2	ПВБЕ+30% Risella-33	0	918,3	2,37	2,10	13,63	11,09	612
0,2	ПВБЕ+30% Risella-33	6	-	2,39	2,19	12,26	10,04	555
0,2	ПВБЕ+30% Risella-33	8	-	2,44	2,72	11,48	9,91	550
0,1	ПВБЕ+30% Risella-33	0	918,3	2,22	1,05	13,54	10,40	603
0,1	ПВБЕ+30% Risella-33	6	-	2,32	1,36	12,85	10,20	600
0,1	ПВБЕ+30% Risella-33	8	-	2,35	1,44	12,36	9,91	593

визначається природою оливи, її вмістом в полімері та активністю і вмістом термостабілізатора – антиоксиданта. Так, для рецептур із вмістом 0,05% оливи Orites-210DS і 0,1-0,2% стабілізатора нонокс WSP стійкість до теплового старіння визначається 8 год., що відповідає нижній толерантній границі за ГОСТ 16336-77, для етиленових композицій з вмістом 0,05% оливи полівінілбутилового ефіру складає більше 14 год

Як видно з табл. 4, додавання 0,15% полігліколя Syntheso D201 N з присадкою до вихідного та з термоприсадками (за рецептурами 01 та 02) поліетилену приводить до значних змін фізико-хімічних та діелектричних властивостей. Так, для рецептури 02 термічне старіння за 8 год. приводить до зниження: $tg\delta$ від 1,95 до $16,8 \cdot 10^{-1}$, σ_v від 13,54 до 8,5 МПа, σ_T від 10,89 до 9,9 МПа, γ від 595 до 430%, а для рецептури 01 ці зміни менші: $tg\delta$ від 1,95 до $4,28 \cdot 10^{-4}$, σ_v від 12,96 до 11,67 МПа, σ_T від 10,3 до 10,0 МПа, γ від 598 до 563%. Додавання 0,15% вихідного полівінілбутилового ефіру або у суміші з Risella-33 до вихідного та з термоприсадками поліетилену приводить до малих змін його властивостей (разом з тим ці зміни в деякій мірі менші для рецептури 01, ніж 02) для показників: $tg\delta$ від $(1,05-2,1) \cdot 10^{-4}$ до $(1,44-2,72) \cdot 10^{-4}$, σ_v від (12,75-13,63) МПа до (11,28-13,34) МПа, σ_T від (10,4-11,09) МПа до (9,42-10,59) МПа, γ від (593-612)% до (550-593)%.

Обмеження машення і витрати оливи

Одним із шляхів вирішення проблеми економії наливо-мастильних матеріалів і зниження кількості оливи, що потрапляє в кінцевий продукт, є обмеження витрат оливи при терті і зношуванні суміжних поверхонь.

Промисловий експеримент по визначенню оптимальної витрати оливи Orites- 270 DS, Risella-33 і Лапрол-2502 (ТУ 6-05-1930-82) був проведений на етиленових компресорах установок фірми ІСІ з автоклавним ректором і "Полимир-50" з трубчатим реактором [2, с.19; 3, с.3] Ці установки відрізнялися за конструкцією і виробністю етиленових компресорів: виробність установки "Полимир-50" у чотири рази вища за установку фірми ІСІ.

При заміні нафтової оливи Risella-33 на полігліколеву оливу Лапрол-2502 і зниження її подачі з 4,8 до 0,8 кг/год. на компресорах II каскаду установки фірми ІСІ термін роботоздатності ущільнювальних елементів із спижу зменшився у два рази, при цьому в поліетилені містилося біля 0,05% оливи і він за стійкістю до теплового старіння, дії кисню, санітарно-хімічним, діелектричними та антиблокіровочними властивостями був близький до вимог ГОСТ 16337-77. В тому випадку,

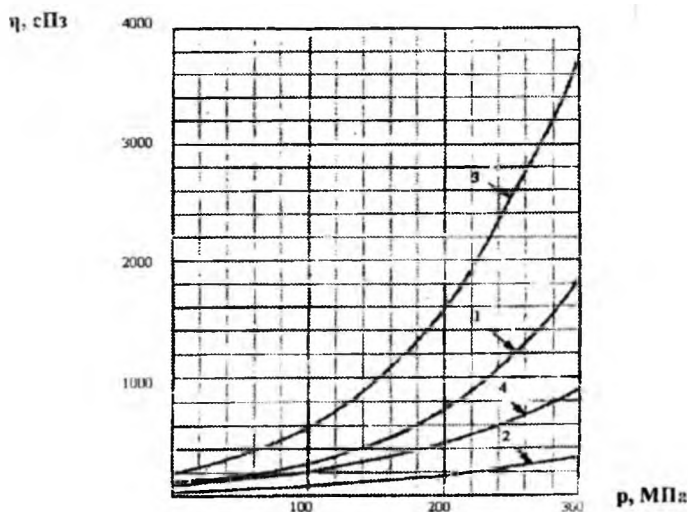


Рис 4. Залежність динамічної в'язкості полігліколевої оливи від тиску при температурі 50°C (1,3) і 80°C (2,4)
1,2 – Orites 125 DS (Orites 88 DS), 3,4 – Orites 270 DS (Orites 210 DS) [3, 14]

коли вміст полігліколевої оливи Orites- 270 DS в поліетилені складав 0,02-0,04%, товарний поліетилен відповідав вимогам ГОСТу і світовим стандартам [2, с.19].

При зниженні подачі полігліколевих оливи Orites- 270 DS і Лапрол-2502 на компресорах II каскаду установки "Полімир-50" з 41,5 до 14 кг/год. і з 41,5 до 10-12 кг/год відповідно вміст оливи у поліетилені знизився в 3-4 рази і становив 0,09-0,15% та 0,06-0,08 для Orites- 270 DS і 0,10-0,12% для Лапролу-2502, але це не вирішувало проблему отримання поліетилену для кабельної ізоляції (вміст полігліколевих оливи в поліетилені менше 0,02-0,04%). При цьому виробність установки зросла в 2,6 рази, а термін роботоздатності ущільнювальних елементів спливу зменшився в 2-3 рази і становив 2-3 місяці за поршневими кільцями компресорів I ступеня (до експерименту 6 місяців) і 6-8 місяців за сальниковими ущільненнями компресорів II ступеня (до експерименту 12 місяців) [2, с.19].

Таким чином, при використанні нафтових оливо знижується коефіцієнт використання етиленових компресорів, а при застосуванні полігліколевих оливо – якісні показники кінцевого продукту – поліетилену.

У вирішенні проблеми мащення етиленових компресорів можна виділити такі напрямки:

- зменшення кількості полігліколевих оливо, що надходить в поліетилен;
- підвищення в'язкості і навантажувальної здатності і покращення в'язкісно-температурних характеристик нафтових оливо і полігліколевих оливо;
- заміна ущільнювальних елементів із спожив високоякісними термогнвкими полімерними матеріалами типу графелон [7, с 44; 8, с.110, 9, с.179; 10, с 5]

Незважаючи на конструктивні розробки, що спрямовані на зниження забруднення оливами етилену і, відповідно, зниження їх вмісту в поліетилені, залишається актуальною робота по створенню нових синтетичних мастил і мастильних композицій, які забезпечували б підвищення надійності і строку служби ущільнень компресорів II каскаду і які не виявляють від'ємного впливу на властивості поліетилену, особливо для кабельної ізоляції.

Застосування оливо у промисловості

В промисловості застосовують нафтові оливи, які практично виготовлені за однією технологією і які мають близькі фізико-механічні і фізико-хімічні властивості і які відрізняються за торговими марками фірм-продуцентів: Risella-33 фірми Shell, ELF Aquitaine (Франція), Vitorex-334, Esso-Christo, 5350 фірми Mitsui (Японія), KPL-201 фірми British Petroleum (Велика Британія) і австрійське відділення фірми Technol (Велика Британія) і голандське відділення цієї фірми, НКМ-40 фірми НІЗ (м. Ярославль, Росія) тощо.

Нафтові оливи, попадаючи у кінцевий продукт, не знижують якісні показники поліетилену, але мають суттєві недоліки:

- значну розчинність етилену в оливі і пов'язане з цим явищем значне зниження в'язкості та інших гідродинамічних властивостей, примушує подавати на мащення значну кількість оливи,
- значну розчинність оливи в етилені, що приводить до значного

попадання оливи в поліетилен, наслідком чого є зростання екстрагованих речовин і «димлення» маси при переробці поліетилену на вироби, та до нагароутворення на поверхнях поршнів;

- низьку навантажувальну здатність, що примушує обмежуватись етиленовими установками малої і середньої виробності при терміні служби ущільнень 1000-4000 год.

З метою підвищення в'язкості у нафтові оливи додають низькомолекулярні поліізобутилені і полібутени Polymar фірми Esso/En Petroleum Co. з молекулярною масою від 400 до 1500 [20, с.3]. Використовують також високомолекулярні поліізобутилені [2, с.10-13, с.3], низькомолекулярний поліетилен [3, с.3], метилові ефіри метакрилової або акрилової кислот [28, 14с], полівінілбутиловий ефір [5]. Тут відкривається широкий діапазон зміни в'язкості.

Для мащення етиленових компресорів використовують також чисті полібутенові оливи Orites L 66 та Orites L100 (фірми ELF Aquitaine), фірми Witco і Houfix200 та білу оливу BP Olex WM2631, яка загущена комплексною присадкою: для підвищення в'язкості – поліізобутилен, інгібітор окислення – 0,1% розчин фенольної сполуки, для підвищення протизносних властивостей – 0,1% ефірна сполука.

Фірма Burckhardt для компресорів високої виробності використовує чисті полібутенові оливи Polybutene-8, Polybutene-12 (Chevron), Indopol L100 фірми Amoco-Fina або їх суміші з нафтовими оливами, наприклад мастило Sonneborn-1200 фірми Witco Chemical Sonneborn (аналог Orites L66) [3, с.3].

Загущені полібутенові оливи Witco CL 1000 PH LA 3, Witco CL 1200 PH LA 3 і Witco CL 1500 PH LA 3 фірми Witco (США, голандське відділення) широко використовують фірми Ingersoll-Rand (США), Dresser-Clark (США), Burckhardt (Швейцарія), Nuovo-Pignone (Італія), Esslingen (ФРН), Hitachi (Японія) при тисках етилену до 350 МПа.

При позитивній сумісності нафтових, полібутенових і загущених білих олив з поліетиленом нормується їх максимальний граничний вміст у товарному продукті – 0,1% з метою зменшення ефекту «димлення» при переробці поліетилену.

Синтетичним оливам – поліоліколям віддають перевагу компресорні фірми Burckhardt, Esslingen, Clark, Nuovo-Pignone, Ingersoll тощо.

До цих олив відносять:

- низькомолекулярні Orites-88 DS (ELI, Франція);

- високомолекулярні Orites-210DS (ELF, Франція) із співвідношенням оксидів етилену і пропілену 72,8:27,2 (аналог цієї оливи Лапрол 2502-2-70),
- Breox CL 1300, Breox CL 1400, Breox CL 660 без присадки і з присадками Breox PC 1314, Breox PC 1315, Breox PC 1316 (British Petroleum Co);
- Syntheso D 201, Syntheso D 201 N (з присадкою), Syntheso D 202 (Bochaco, Klüber, ФРН);
- низьков'язкі Ucon 75 H1400, Ucon PE-159 і високов'язкі Ucon PE-320, Ucon PE-350 (Union Carbide, США),
- EXD 62/152H, EHD62/152 H із співвідношенням оксидів етилену і пропілену 48:52 (Mobiol-Oil, США),
- високов'язкі Polyol LG-56.

Полігліколеві оливи, порівняно з нафтовими, мають такі переваги:

- практично не розчинні в етилені, при їх насиченні етиленом в'язкість та інші гідродинамічні, протизадирні та протизносні властивості не змінюються;
- мають високі адгезійні і адсорбційну властивості до поверхні металів, добре змочують їх поверхні, утворюючи на них міцні граничні шари, що визначає їх високі протизадирні і протизносні властивості;
- мало змінюють в'язкість з підвищенням тиску;
- мають високу в'язкість і пологоу в'язкісно-температурну характеристику

Крім того, за даними фірми Esslingen строк роботи ущільнювальних елементів при мащенні полігліколевіми оливами в 3-5 разів більший і зростає від 1000-4000 год. для нафтових і полібутенових олив до 5000-15000 год. для полігліколевих олив, а за даними фірми ELF витрати на 1 т товарного поліетилену при переході від мащення нафтовими оливами до полігліколевої Oirtes 210 DS знизилися від 3-4 до 1 кг/т.

Разом з тим від 0,02 до 0,15% полігліколевих олив, що попадає в кінцевий продукт – поліетилен, знижує стійкість поліетилену до теплового старіння і фотоокисних процесів, органолептичні показники і електроізоляційні властивості: при вимогах до кабельного поліетилену

тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg } \delta < 1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ навіть при вмісті Orites 210DS 0,02-0,04% $\delta > 1 \cdot 10^{-4}$. Що за даними фірми ELF повністю виключає використання полігліколевих олів для виробництва кабельного поліетилену. Так, для полігліколевої оливи Вгеох її вміст в поліетилені не повинен перевищувати 0,03-0,05% з-за сильного впливу на властивості поліетилену.

Висновки

1. При використанні нафтових і полібутенових олів для мащення пар тертя етиленових компресорів надвисокого тиску значно знижується коефіцієнт використання компресорного обладнання, а при використанні полігліколевих олів знижуються властивості поліетилену – діелектричні і санітарно-гігієнічні показники та стійкість до атмосферної та електромагнітної дії.
2. Легування компресорних мастил відомими в'язкісними, протизадирними або іншого призначення присадками значно знижує температуру спалаху оливи та знижує діелектричні властивості поліетилену.
3. Шляхами пошуку ефективних компресорних олів є легування їх високотемпературними або в'язкісними присадками близької природи до відповідно нафтових і полігліколевих олів.

1. Новиков И.И., Захаренко В.П., Ландо Б.С. Бессмазочные поршневые уплотнения в компрессорах. – Л.: Машиностроение, 1981. – С.5.
2. Определение оптимального расхода смазки цилиндров компрессоров установок полиэтилена высокого давления / А.М. Завойко, И.И. Новиков, Г.А. Сиренко и др. // Химическое и нефтяное машиностроение. - 1984. - №1. – С.19.
3. К вопросу о подборе масел для производства полиэтилена высокого давления / А.М. Завойко, И.И. Новиков, Г.А.Сиренко, А.Г. Платонов– М.: НИИТЭХИМ, 1987. – С.3
4. Сиренко Г.А., Гриневиц Р.В., Новиков И.И. Проблема смазки этиленовых компрессоров высокого давления и работоспособность смазок при экстремальных условиях // Тез. докл. Всесоюзн. науч.-техн. конф. «Трибоника и антифрикционное материаловедение». – Новочеркасск. – 27-29.05.80. – Новочеркасск: НПИ, 1980. – С.156.
5. Смазка для этиленовых компрессоров сверхвысокого давления: А.с. 1063105 СССР, МКИ С 10 М1/28 / Г.А. Сиренко, Новиков И.И., Захаренко В.П., Завойко А.М. И ДР. - №3263977; Заяв. 23.03.81; Опубл. 1983. – Бюл.№47.

6. Пономарев А.Ф., Гедык П.К. Смазка оборудования. – М.: Машгосиздат, 1962. –С.3.
7. Сиренко Г.А. Антифрикционные материалы графелон и флубон // Машиностроение и металлообработка. - №20. – 1977. – С.44.
8. Сиренко Г.А., Свицерский В.П., Герасимов В.Д. Антифрикционные термостойкие полимеры. – К.: Техніка, 1978. –С.110.
9. Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики. – К.: Техніка, 1985. – С.179.
10. Сиренко Г.О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон. – Дис. на ... докт. техн. н., Ін-т пробл. матеріалознавства НАНУ. – 1997. – С.5.
11. Тарзиманов А.А., Маряшев А.В. Исследование теплофизических свойств этилена при высоких давлениях // Труды Казанского хим - технолог. ин-та. - № 90-73. (Гос. рег №76036195) – Казань, 1976. – С.3.
12. Кричевский И.Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. –М.: Госхимиздат, 1952. – С.5.
13. Жузе Т.П. Сжатые газы как растворители. – М.: Наука, 1974. – С.3.
14. Рекламная информация фирмы ELF Aquitaine (Франция) на выставке «Нефтегазэкспо-79». – Москва, 26.11-5.12.79. – М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1979. - №18 / 12. – С.3.
15. Матвиевский Р.М. Температурный метод оценки предельной способности машинных масел. – М.: АН СССР, 1956. –С.5.
16. Виноградов Г.В., Подольский Ю.Я., Безбородько М.Д. Использование машин с точечным контактом тел трения для оценки износа металлов, противоизносных и антифрикционных свойств смазочных материалов // Методы испытания на изнашивание. – М.: АН СССР, 1962. –С.3.
17. Сиренко Г.А., Смирнов А.С. Критерии оценки смазочной способности масел на четырехшариковой машине трения // Вопросы теории трения, износа и смазки. –Т.215. –Новочеркасск: Новочерк. политехн. ин-т, 1969. – С.38
18. Гриневиц Р.В., Цасюк В.В., Смирнов А.С. Специализированные машины трения // Применение синтетических материалов. – Кишинев: Карта Молдовенскэ, 1975. – С.33.
19. Магвиевский Р.М. Температурная стойкость граничных смазочных слоев и твердых смазочных покрытий при трении металлов и сплавов. –М.: Наука, 1971. –С.5.

- 20 Polybutene – Polyvis // Bulletin «Cosden Petroleum Corporation». – Перевод № P-121 – Л.: ВНИИНЕФТЕХИМ, 1964 – С.3.
21. Шагихметов Р.А. Исследование вязкости, плотности масел и влияние растворенного газа на величину вязкости при давлениях до 100-200 МПа // Автореф. канд. дис. – Казань, 1981 –С.3.
22. Кричевский И.Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. –М.: Госхимиздат, 1952. –С.5.
23. Гигиенические свойства ПЭНП, выпускаемого в трубчатых реакторах нового типа / Л.В. Сухарева, Б.Ю. Калинин., А.В. Пельков, И.Н. Андреева // Пласт. массы – 1979 - №3. – С.58.
24. Корнеева Н.А. Экспресс-метод оценки токсичности полимерных материалов // Пласт. массы – 1979. - №3 – С.55.
25. Сухарева Л.В., Калинин Б.Ю., Карасев А.Н. Влияние компрессорных масел на органолептические свойства ПЭНП // Пласт. массы. 1979 - №7. – С.56.
26. Гладковский Г.А. Ассортимент простых олигоэфиров для получения полиуретанов // Пласт. массы. 1979 - №8 - С.46.
27. Компрессоры каскада II для установок типа Полимир/ И.И. Новиков, М.И. Френкель, И.С. Данилов и др // Пласт. массы. – 1979. - №8 – С.51.
28. Рогачева Л.М., Немков А.В. Разработка технологии получения присадок на базе нефтяного сырья и активных элементов. 5. Изучение свойств сополимеров молекулярного веса 2000-3500. – Куйбышев. ГОСНИИ НП., 1961. 14с.

Zavoiko O., Havrischkiv O. Problems of selection of lubricants for ethylene high-pressure compressors. Investigation of properties of naphtene, polybutene, polyglycol lubricants for ethylene high - pressure compressors Fig. 4, Tabl. 4, Litr. 28.