

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 665.7.038:534.838.7:614.872.4

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ КАВИТАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

канд. хим. наук, доц. С.В. ПОКРОВСКАЯ,
канд. техн. наук, доц. Н.В. ОЩЕПКОВА, А.В. ЗАВАДСКИЙ, Ю.А. БУЛАВКА
(Полоцкий государственный университет)

Статья посвящена решению проблемы повышения коллоидной стабильности высокощелочных детергентных присадок к смазочным маслам методом ультразвукового диспергирования. Приведены результаты исследования влияния ультразвука определенной частоты на коллоидную стабильность, нейтрализующие и вязкостные свойства коллоидных систем смазочных материалов при различной продолжительности воздействия. Предложено объяснение ультразвукового воздействия на свойства высокощелочных детергентов с позиции физико-химической механики нефтяных дисперсных систем. Изучено влияние исходного сырья и природы конечного продукта на результаты ультразвуковой обработки. Показано, что однородность и чистота исходного сырья оказывают стабилизирующее воздействие на частицы дисперсной фазы коллоидной системы высокощелочных сульфонатных детергентов. Рекомендовано соблюдение превентивных мер и применение средств защиты с целью минимизации потенциального риска негативных последствий для здоровья работающих, вызываемых ультразвуковой обработкой.

Введение. В химической технологии на современном этапе развития достигнуты существенные успехи, однако растущие объемы потребления в качественном и количественном отношении диктуют необходимость в ускорении и интенсификации существующих технологических процессов и внедрении самых передовых научных достижений в технику и технологию. Одним из перспективных направлений развития химической технологии является детальное изучение процессов образования устойчивых коллоидных систем, возникновение эффекта коагуляции в жидкой дисперсной среде под действием ультразвуковых колебаний низкой интенсивности.

Известно, что применение ультразвуковых колебаний позволяет существенно интенсифицировать различные процессы химических технологий, протекающие в жидких средах, а именно: повысить производительность производств, улучшить качество и придать новые свойства конечному продукту [1].

Современные товарные смазочные масла (базовое масло с присадками и накапливающимися в процессе эксплуатации твердыми примесями) представляют собой сложные коллоидные системы, которым присущи многофазность и внутренняя гетерогенность [2]. Вследствие наличия поверхности раздела фаз дисперсные системы в отличие от молекулярных растворов термодинамически и кинетически неустойчивы. Кинетическая (седиментационная) устойчивость определяет способность системы противостоять оседанию частиц дисперсной фазы в определенных условиях под действием силы тяжести.

В процессе эксплуатации двигателя внутреннего сгорания в масле происходит концентрирование продуктов неполного сгорания топлива и окисления масла: смолы, асфальтены, углеродистые частицы, окислительные продукты, сажа и др. Эти продукты образуют в масле неустойчивую коллоидную систему, низкая агрегативная устойчивость которой приводит к образованию нагаров на поршнях и пастообразных осадков в картере. Введение в масло высокощелочных карбонатированных детергентных присадок позволяет предотвратить образование отложений загрязнений, их коагуляцию и стабилизировать суспензии загрязнений; при этом присадки адсорбируются на частицах загрязнений и удерживают их в тонкодисперсном состоянии, стабилизация же жидких продуктов происходит в результате солюбилизации – растворении в полярных ядрах мицелл присадок. В результате вышеописанных процессов, происходящих в масляном растворе, образуется устойчивая коллоидная система, позволяющая увеличить ресурс выработки масла.

Однако опыт производства и эксплуатации моторных масел показал, что коллоидная стабильность дисперсных систем «базовое масло – высокощелочной детергент» часто не превышает 60...70 %. Изучение стабильности коллоидных дисперсий смазочных материалов является одним из наиболее сложных и

наименее изученных процессов. Оно связано с образованием (вследствие адсорбции) молекулярных (в частности, двойных электрических) слоев между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

В данной работе предложен метод ультразвукового диспергирования (УЗ) с целью повышения седиментационной устойчивости коллоидной системы «базовое масло – высокощелочной детергент». Механизм воздействия ультразвука на дисперсную фазу связывают с действием на частицы сил гидродинамической природы, на границе раздела фаз гетерогенной системы возникают зоны сжатия и разрежения, которые в свою очередь создают давление. Избыточное давление, создаваемое ультразвуковой волной, накладывается на постоянное гидростатическое давление и суммарно может составлять несколько атмосфер. В фазу разрежения во всем объеме жидкости, особенно у границ раздела фаз, в местах, где имеются мельчайшие твердые частицы, образуются полости (кавитационные пузырьки). При повторном сжатии кавитационные пузырьки захлопываются, развивая давление до сотен атмосфер. Образуется ударная волна высокой интенсивности, которая приводит к механическому разрушению частиц.

Ультразвуковое воздействие на жидкие среды эффективнее высокоскоростного перемешивания и низкочастотной вибрации, что обусловлено возникновением в жидких средах кавитационных парогазовых пузырей, накапливающих энергию при их расширении и взрывающихся при сжатии с созданием ударных волн и кумулятивных струй, формируя микро- и макротечения. Преимуществами воздействия акустических колебаний звуковых или ультразвуковых частот являются: взрыво- и пожаробезопасность процесса; применимость к агрессивным средам; возможность работы при высоких температурах и давлениях [2].

Методы исследований. Для изучения эффективности и целесообразности использования ультразвукового воздействия с целью образования устойчивых коллоидных систем проведены экспериментальные исследования по озвучиванию масляных растворов присадок, производимых ООО «ЛЛК-Нафтан» (сульфонатных ССК-300, С-300 и алкилфенольной В-7120), колебаниями резонансной частоты 22,3 кГц. Обработка смеси производилась продолжительностью от 2 до 20 минут.

Коллоидную устойчивость дисперсной системы определяли фотокалориметрическим методом по методике, приведенной в [3], щелочное число – метод потенциометрического титрования по ГОСТ 11362-96, кинематическую вязкость путем измерения времени истечения определенного объема жидкости под воздействием силы тяжести через калиброванный стеклянный капиллярный вискозиметр по ГОСТ 33-2000.

Результаты и их обсуждение. Результаты определения коллоидной стабильности, нейтрализующих и вязкостных свойств образцов сульфонатных и алкилфенольной присадок, подвергнутых ультразвуковой кавитационной обработке различной продолжительностью, приведены в таблице.

Результаты обработки образцов присадок ультразвуком

Образец, длительность обработки, мин	Коллоидная устойчивость, %		Щелочное число, мг КОН/г		Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	
	исходная	после обработки УЗ	исходная	после обработки УЗ	исходная	после обработки УЗ
С-300	64		302,0		140,4	
2		74		302,1		114,0
5		76		301,6		106,8
10		76		301,8		101,6
15		79		300,9		97,4
20		79		302,2		96,2
ССК-300	68		304,3		56,3	
2		74		301,6		56,4
5		84		300,6		55,3
10		88		303,2		54,6
15		92		304,5		54,4
20		90		304,9		54,3
В-7120	77		210,1		100,3	
2		76		209,7		99,8
5		77		208,9		99,2
10		76		209,3		100,4
15		75		209,2		101,2
20		76		210,4		101,9

На рисунке 1, а приведена зависимость коллоидной стабильности присадок от продолжительности обработки образца ультразвуком, из которой видно, что наиболее восприимчивой к действию озвучивания является сульфонатная присадка ССК-300, синтезированная на синтетической алкилбензолсульфокислоте, причем данная зависимость имеет логарифмический характер ($R^2 = 0,93$). Ультразвуковое воздействие способствует увеличению коллоидной стабильности присадки ССК-300 на 13...14 % по отношению к присадке С-300, полученной на основе глубокоочищенного нефтяного сырья.

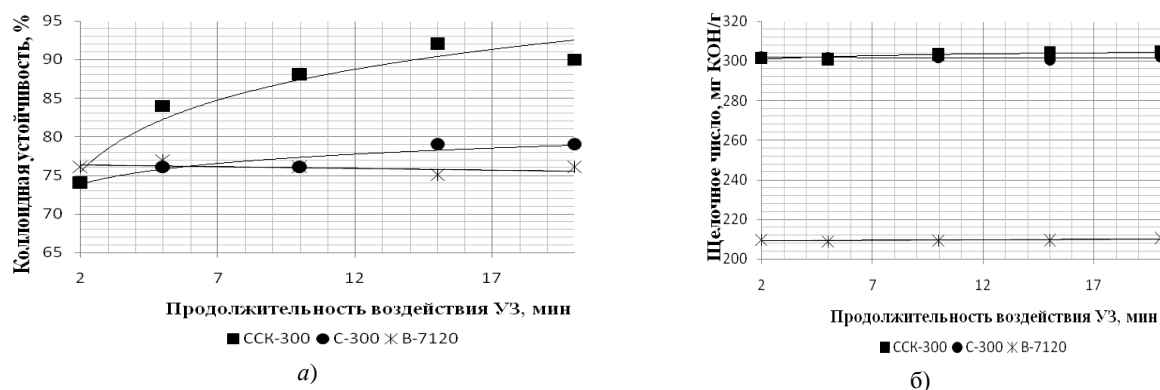


Рис. 1. Зависимость коллоидной стабильности (а) и щелочного числа (б) присадок от продолжительности воздействия ультразвука

Поскольку дисперсная фаза CaCO_3 присадки С-300 стабилизируется более неоднородными по своему составу нейтральными сульфонатами, содержащими в своей структуре ароматические углеводороды I и II группы, плотность и механическая прочность адсорбционно-сolvатного слоя сульфонатов в дисперсии CaCO_3 больше, чем для присадки ССК-300, в которой сольватный слой представлен сульфонатом на синтетической основе – алкилбензолсульфокислоте, характеризующейся химической однородностью. Можно сделать предположение, что повышение коллоидной устойчивости раствора масла с присадкой ССК-300 после ультразвуковой обработки объясняется уменьшением межфазного натяжения частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой с изменением характеристик сорбционно-сolvатного слоя, что способствует увеличению степени дисперсности частиц дисперсной фазы, а следовательно, увеличению свободной поверхностной энергии и повышению кинетической (седиментационной) устойчивости системы.

Из рисунка 1, б видно, что применение ультразвука не оказывает негативного влияния на нейтрализующие свойства масляных растворов высокощелочных карбонатированных сульфонатных присадок, и как видно из вышепредставленной таблицы, приводит к незначительному изменению вязкостных свойств, не выходящих за пределы требований технических нормативных правовых актов, что важно для качества товарных смазочных масел.

На рисунке 2 представлена принципиальная структура коллоидной дисперсии CaCO_3 , стабилизированная в углеводородах масла анионными поверхностно-активными веществами (ПАВ) типа RX^- . Поверхностно-активные вещества обращены углеводородным радикалом в масло (дисперсионную среду), а полярной частью ориентированы к ядру мицеллы (дисперсной фазе), т.е. образуется «обратная» мицелла.

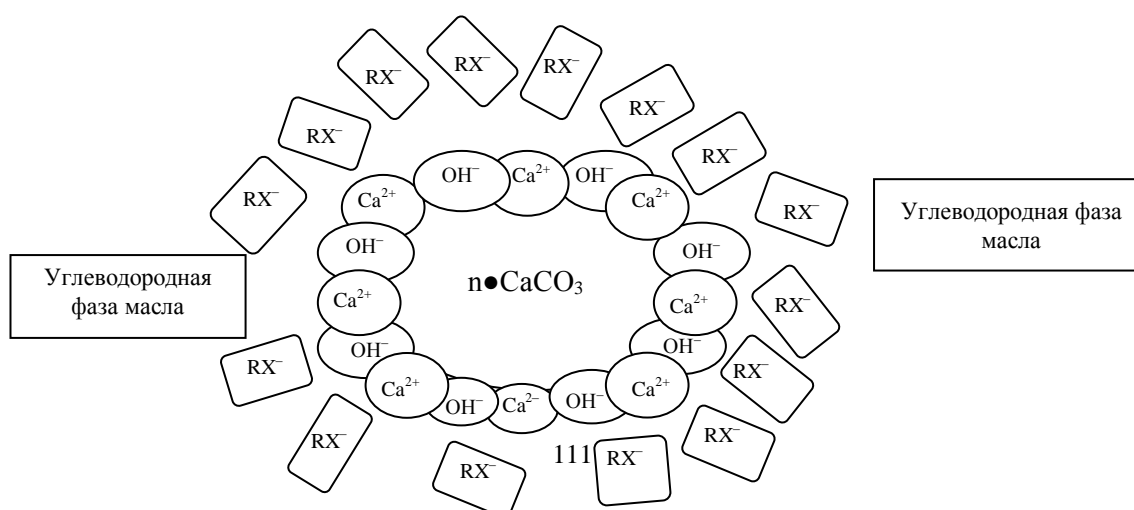


Рис. 2. Схема коллоидной дисперсии CaCO_3

Сравнительный анализ результатов воздействия ультразвуком на сульфонатные присадки показал, что природа сульфоната и параметры его состояния являются важным фактором, влияющим на процесс мицеллообразования высокощелочных сульфонатных присадок в смазочных маслах. Эффективность ультразвукового кавитационного диспергирования, повышающего коллоидную устойчивость присадки ССК-300, обосновывает экономическую и экологическую целесообразность замены нефтяного сырья на синтетическую алкилбензолсульфокислоту.

Оценив результаты воздействия ультразвука на карбонатированную сульфидированную присадку на основе алкилфенолята В-7120 (см. таблицу), можно предположить, что ультразвуковое воздействие не оказывает существенного влияния на коллоидную стабильность системы. Данный факт, возможно, связан с тем, что на поверхности частиц дисперсной фазы присадки В-7120 образуется сорбционно-сольватный слой, обладающий упругостью и механической прочностью, разрушение которого требует значительной энергии и продолжительности воздействия. В процессе синтеза данной присадки в качестве промотора используется спирт, обеспечивающий прочные сольватные оболочки на поверхности частиц CaCO_3 и выступающий в качестве промежуточного стабилизатора; после чего на таких промежуточно стабилизированных коллоидных частицах происходит обменная адсорбция алкилфенолятов кальция, которая приводит к лиофилизации поверхности частиц по отношению к углеводородам и получению углеводородной дисперсии CaCO_3 , стабилизированной адсорбционно-сольватным слоем ПАВ – масло. Структура адсорбирующихся на поверхности CaCO_3 алкилфенолятов приведена на рисунке 3.

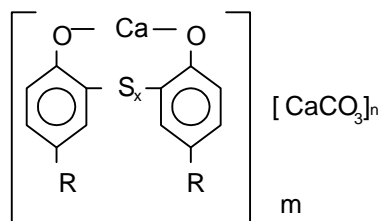


Рис. 3. Структура алкилфенолята

Возможно, воздействие ультразвука в определенной степени дестабилизирует существующие в суспензии мицеллярные структуры высокощелочных карбонатированных алкилфенольных присадок, в результате чего их коллоидная стабильность незначительно ухудшается.

Таким образом, ультразвуковое кавитационное диспергирование является перспективным методом увеличения степени дисперсности коллоидных систем смазочных материалов, однако его применение требует соблюдения ряда мероприятий по сохранению здоровья работающих, поскольку ультразвуковые колебания, генерируемые низкочастотным промышленным оборудованием, оказывают неблагоприятное влияние на организм человека. Длительное систематическое воздействие ультразвука, распространяющегося воздушным путем, вызывает изменения нервной, сердечно-сосудистой и эндокринной систем, слухового и вестибулярного аппаратов. Наиболее характерным является наличие вегетососудистой дистонии и астенического синдрома. Степень выраженности изменений зависит от интенсивности и длительности воздействия ультразвука и усиливается при наличии в спектре высокочастотного шума, при этом присоединяется выраженное снижение слуха. В случае продолжения контакта с ультразвуком указанные расстройства приобретают более стойкий характер. Чтобы исключить воздействие ультразвука при контакте с жидкими и твердыми средами, необходимо устанавливать систему автоматического отключения ультразвуковых преобразователей при операциях, во время которых возможен контакт (например, загрузка и выгрузка материалов). Для защиты рук от контактного действия ультразвука рекомендуется применение специального рабочего инструмента с виброизолирующей рукояткой. Если по производственным причинам невозможно снизить уровень интенсивности шума и ультразвука до допустимых значений, необходимо использование средств индивидуальной защиты – противошумов, резиновых перчаток с хлопчатобумажной прокладкой и др. [4 – 5].

Необходимость защиты обслуживающего персонала от воздействия интенсивных звуковых колебаний обусловлено тем, что ультразвуковые колебания непосредственно у источника их образования распространяются направленно, но уже на небольшом расстоянии от источника (25...50 см) происходит переход ультразвуковых колебаний в концентрические волны, заполняя все рабочее помещение ультразвуком и высокочастотным шумом. Однако потенциальный риск негативных последствий влияния данных вредных факторов можно снизить использованием защитных кожухов из листовой стали, снаружи покрытых вибродемпфирующей мастикой, а изнутри облицованных матом из сверхтонкого стекловолокна толщиной до 30 мм, при этом кожух должен устанавливаться на виброизолирующие прокладки.

В процессе работы ультразвукового генератора, предназначенного для преобразования тока промышленной частоты в ток ультразвуковой частоты и колебательной системы, преобразующей электрическую энергию в энергию механических колебаний и передающей их в технологическую среду, помимо шумового воздействия работник также подвергается воздействию электромагнитного излучения. В качестве защиты от воздействия электромагнитного поля возможно использование поглощающих экранов, в которых применяют материалы, обеспечивающие поглощение излучения соответствующей длины волны. В зависимости от излучающей мощности и взаимного расположения источника и рабочих мест конструктивное решение экрана может быть различным (замкнутая камера, щит, чехол и др.). Для уменьшения просачивания электромагнитной энергии через вентиляционные жалюзи последние экранируют металлической сеткой либо выполняют в виде запердельных волноводов.

Заключение. В результате проведенного исследования изучено влияние низкочастотного ультразвукового кавитационного диспергирования на такие показатели качества сульфонатных и алкилфенольной присадок к смазочным маслам, как коллоидная стабильность, нейтрализующие и вязкостные свойства. Предложено объяснение ультразвукового воздействия на свойства высокощелочных детергентов с позиции физико-химической механики нефтяных дисперсных систем.

Разработаны практические рекомендации и мероприятия по снижению воздействия вредных производственных факторов при внедрении ультразвуковой обработки в технологический процесс. Соблюдение превентивных мер и применение средств защиты позволит минимизировать потенциальный риск негативных последствий для здоровья работников.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хмелев, В.Н. Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве / В.Н. Хмелев // БТИ АлтГТУ. – Бийск, 2007. – 400 с.
2. Главати, О.Л. Физико-химия диспергирующих присадок к маслам / О.Л. Главати, 1989. – 182 с.
3. Методика оценки коллоидной устойчивости присадок и пакетов присадок / разработана С.А. Кирко, М.О. Бабушкин. – ООО «ЛЛК-Нафтан», 2007. – 4 с.
4. Гигиена труда: учебник / под ред. Н.Ф. Измерова, В.Ф. Кириллова. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008. – 592 с.
5. Челноков, А.А. Охрана труда: учебник / А.А. Челноков, И.Н. Жмыхов, В.Н. Цап; под общ. ред. П.А. Чеботарёва. – Минск: Выш. шк., 2011. – 671 с.

Поступила 26.12.2011

THE ULTRASONIC CAVITATION TREATING OF THE COLLOIDAL SYSTEMS OF THE LUBRICANTS

S. POKROVSKYA, N. OSHCHERKOVA, A. ZAVADSKY, Y. BULAUKA

The article is devoted to the decision of the problem of colloidal stability increasing of the overbased detergent additives for lubricating oils by means of the Ultrasonic grinding method. There are results of the investigation of ultrasound frequency influence on certain colloidal stability, neutralizing and viscosity properties of colloidal systems and lubricants at various duration of influence. There is an explanation of the ultrasonic influence on the overbased detergent properties from the position of the physicochemical mechanics of petroleum disperse systems science. Raw materials and the nature of the final product impacts on the results of the ultrasonic treatment of the detergent additives have been studied during research. It is shown in the article,

that the homogeneity and purity of the raw materials have a stabilizing effect on the disperse phase particles condition for overbased sulfonate detergents. There are some recommendations about the observance of the preventive measures and usage of the protective equipment to minimize the risk of potentially negative consequences for workers' health caused by ultrasound-formation processing.