

НЕКОТОРЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ЭМУЛЬСОЛА НА ОСНОВЕ ПОБОЧНЫХ И ОСТАТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ

Е.С. Посканная, В.Н. Сакевич

УДК 666.97.001.015:[53.09+53.06]; 620.197

РЕФЕРАТ

КАВИТАЦИЯ, УЛЬТРАЗВУК, АКТИВАЦИЯ, ЖИДКОСТЬ, ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ, НЕОНОЛ, НЕФТЯНОЙ ЭКСТРАКТ

Работа посвящена регулированию физико-химических свойств жидкостей путем их активации и структурного изменения.

Целью работы является создание рецептуры отечественных замасливателей различного технологического назначения, расширение арсенала способов активации жидкости, повышение производительности и эффективности активации жидкости за счет создания оптимальных технологических условий, способствующих ускорению активации всего объема жидкости, установление закономерностей изменения электропроводности технологических жидкостей в результате воздействия кавитации.

Разработана рецептура замасливателя из остаточных и побочных продуктов переработки сырья и способ его получения. Предложен способ активации технологических жидкостей, способствующий ускорению активации всего объема жидкости. Установлены закономерностей изменения электропроводности технологических жидкостей в результате воздействия кавитации.

Разработанный в УО «ВГТУ» эмульсол и способ его получения позволили снизить стоимость конечного продукта как за счет использования более дешевого сырья, так и за счет менее трудоемкой и энергоёмкой технологии, повышения производительности процесса, а также расширить сырьевую базу производства.

ABSTRACT

CAVITATION, ULTRASOUND, ACNIVATION, LIQUID, FATTY ACIDS OF PLANT'S OILS, NANYLPHENOL, PETROLEUM EXTRACT

The work is devoted to the regulation of physical and chemical properties of fluids by means of their activation and of structural change.

The aim of the work is the creation of the formulation of domestic sizing of various technological purpose, the extension of the range of ways to activate the liquid, to improve the performance and efficiency of the liquid's activation through the creation of optimal technological conditions conducing speed-up of activation of the entire volume of the liquid, the establishment of regularities of changes of the conductivity of the process liquids due to cavitation's exposure.

The formulation of lubricant was developed from the residual and by-products processing of raw materials as well as method thereof. The way of activation of process liquids was put forward conducing speed-up of activation of the entire volume of the liquid. The regularities of changes of the conductivity of the process liquids due to cavitation's exposure were established.

Emulsol as well as the way of its to obtain were developed in EI «VSTU» that made it possible to reduce the cost of the final product, through the use of cheaper raw materials, and less time-consuming and energy-intensive technology, improve process performance, and also to expand the raw material base of production.

Регулирование физико-химических свойств жидкостей путем их активации и структурного изменения может быть использовано в различных отраслях народного хозяйства для интенсификации технологических процессов.

Известен способ [1] активации жидкости, в котором осуществляют воздействие на жид-

кость физическим фактором, причем в качестве физического фактора используют продольные электромагнитные волны, акустические волны доультразвуковой и ультразвуковой частоты, возникающие при гидродинамической кавитации в условиях турбулентного движения жидкости, которая может быть расположена в сосуде

(периодическая активация) или трубопроводе (непрерывная активация).

Существенным недостатком способа является то, что он, в силу присущих ему приемов осуществления, например, использования продольных электромагнитных волн, характеризуется низкой производительностью и не учитывает особенности процесса активации различных жидкостей.

Обзор сырьевой базы в пределах Республики Беларусь показал, что наиболее дешевым источником для производства замасливателей могут служить продукты переработки нефти на республиканских предприятиях, в частности, Новополоцкого нефтеперерабатывающего завода, а эмульгаторами – техническая олеиновая кислота производства ОАО «Гомельский жировой комбинат» и жирные кислоты растительных масел.

Известен наиболее близкий по технической сущности к разрабатываемому продукту эмульсол [2], содержащий отработанные нефтяные масла, соли высших жирных кислот и гидроксид калия (реагент). Также известен способ его получения [2], заключающийся в смешивании нефтяных масел с солями высших жирных кислот и реагентом с последующим нагреванием полученной смеси до температуры 100–250 °С с постоянным перемешиванием в течение 2 часов и дальнейшим отстаиванием в течение 72 часов и декантированием надосадочной жидкости – эмульсола.

Существенным недостатком данного эмульсола является то, что он, в силу особенностей входящих в его состав компонентов, отличается достаточной сложностью приготовления и стоимостью исходных компонентов, а способы его получения в силу присущих ему приемов получения – сложная, длительная, трудоемкая и энергоёмкая технология.

Цель данной работы – создание рецептуры отечественных замасливателей различного технологического назначения, расширение арсенала способов активации жидкости, повышение производительности и эффективности активации жидкости за счет создания оптимальных технологических условий, способствующих ускорению активации всего объема жидкости, установление закономерностей изменения электропроводности технологических жидкостей в результате воздействия кавитации.

Разработанный в УО «ВГТУ» эмульсол и способ его получения [3] позволяют снизить стоимость конечного продукта как за счет использования более дешевого сырья, так и за счет менее трудоемкой и энергоёмкой технологии, повышения производительности процесса, а также расширить сырьевую базу производства.

Поставленная задача достигнута тем, что эмульсол в качестве нефтепродуктов содержит (масс. %) 51 % – 53 % нефтяной экстракт, а в качестве эмульгатора – 25 % – 27 % жирные кислоты растительных масел и дополнительно 20 % – 24 % неонол. Смешивание исходных компонентов осуществляют посредством ультразвуковой обработки до получения однородной массы. В данном случае за счет применения предлагаемых компонентов и ультразвукового их смешивания достигается уменьшение трудоемкости, упрощение технологии его приготовления, снижение стоимости конечного продукта.

Источниками кавитации в жидкости могут являться гидродинамические либо электроакустические (магнитострикционные или пьезокерамические) преобразователи. В любом случае ультразвуковая энергия распространяется в жидкости от локализованного источника. Поэтому объемная плотность энергии кавитации оказывается в пространстве неравномерной. У источника колебаний она всегда выше. Энергетические показатели ультразвуковой обработки определяют исходя из следующих соображений. Поле кавитации в объеме жидкости, куда излучается ультразвук, сильно неоднородно [4]. Поэтому необходимо определенное время для перемешивания жидкости (ротация ее внутри обрабатываемого объема) для того, чтобы вся она постепенно подверглась обработке. Обработка жидкости ультразвуком должна осуществляться с плотностью мощности, превышающей порог кавитации. Однако при комплексной оценке достаточности ультразвукового воздействия в процессах активации эти параметры могут быть с достаточной достоверностью заменены одним – объемной плотностью выделенной в среде энергии [5]. Опытным путем были установлены граничные значения объемной энергии активации жидкости.

Объект исследования – жирные кислоты растительных масел, обезвоженные путем выпари-

вания и обработанные мощным ультразвуком на частоте 22 кГц и с амплитудой колебаний торца волновода 45 мкм без термостатирования и с термостатированием в течение 5, 10, 15, 20, 25 и 30 мин. Объем обрабатываемой жидкости V составлял приблизительно 30 см³. Электрическая мощность излучателя P установки «Диспергатор ультразвуковой УЗДН-2Т» – 400 Вт, а электрохимический КПД ($\eta_{э-м}$) таких излучателей составляет приблизительно 50 % [6]. Акустическую плотность энергии рассчитывали по формуле $w_{об} = P \eta_{э-м} t/V$, где t – время обработки. Контроль изменения структуры жидкости, подвергшейся кавитационной обработке, осуществляли рефрактометрическим анализом образцов [7]. Рефрактометрический анализ основан на измерении показателя преломления (рефракции) n вещества. Показатель преломления вещества n зависит от его природы, а также от длины волны света и от температуры. Для монохроматического света при постоянной температуре коэффициент рефракции n среды зависит от химического состава и структуры вещества. Рефрактометрические измерения показателя преломления (рефракции) n вещества проводили на рефрактометре ИРФ-22 методом, основанном на явлении полного внутреннего отражения света (точность порядка 10^{-5}).

На рисунке 1 представлена экспериментальная зависимость отклонения $\Delta = (n_o - n_n)$ коэффициентов рефракции $n_{необр}$ обработанной жирной кислоты растительных масел от коэффициента рефракции $n_{необр}$ необработанной жирной кислоты растительных масел от времени ультразвуковой обработки. Температура такого объема жидкости в конце полчасовой обработки ультразвуком поднимается до 75...80 °С при обработке без термостатирования и поддерживается в пределах 25 °С при термостатировании проточной водой из под крана.

Полученные результаты показывают (рис. 1), что при обработке жидкости без термостатирования происходит изменение химической структуры, влияющее на показатели преломления, максимум которого наблюдается в интервале 20 – 25 мин. Подставляя полученные интервалы времени в формулу $w_{об} = P \eta_{э-м} t/V$, найдем необходимую объемную плотность энергии $w_{об} = 8 - 10$ кДж/см³.

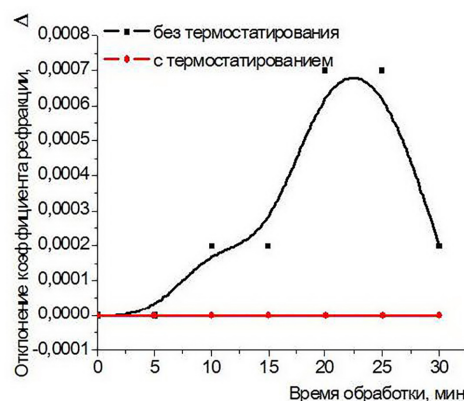


Рисунок 1 – Зависимость отклонения $\Delta = (n_o - n_n)$ коэффициентов рефракции от времени ультразвуковой обработки

Применение заявленного способа активации жидкости [8] позволяет повысить производительность и эффективность активации жидкости за счет создания оптимальных технологических условий, способствующих ускорению активации всего объема активируемой жидкости.

Для более ясного физического понимания механизмов воздействия кавитации на свойства различных композиций были проведены исследования электрической проводимости их водных растворов. Ультразвуковую обработку композиций проводили в неразбавленном состоянии в оптимальных режимах, описанных выше. Электропроводность раствора определяли измерением активного сопротивления водных растворов композиций. Заранее приготовленные водные растворы наливали в химический стакан с погруженными в него жестко закрепленными электродами ячейки. На электроды подавали переменный ток с частотой 60 Гц. В качестве материала для электродов использовалась нержавеющая сталь. Достоинствами кондуктометрии являются: высокая чувствительность, высокая точность измерений (относительная погрешность 0,1 – 2 %), простота методик, доступность аппаратуры.

На рисунке 2 представлена зависимость электропроводности водного раствора жирной кислоты растительных масел от корня квадратного из концентрации. Следует отметить, что жирные кислоты растительных масел являются амфолитными поверхностно-активными веществами (ПАВ), содержат одновременно кислот-

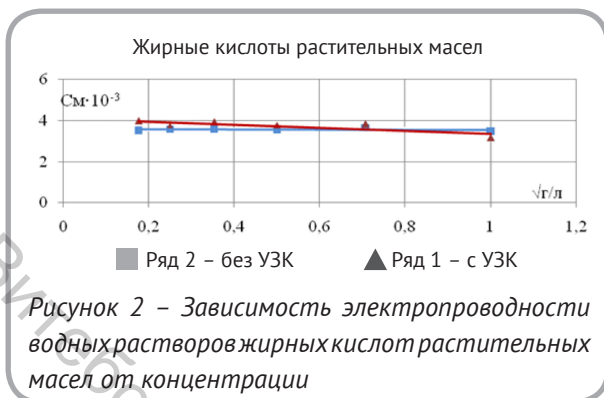


Рисунок 2 – Зависимость электропроводности водных растворов жирных кислот растительных масел от концентрации

ную и основную функциональные группы. В зависимости от pH среды амфолитные соединения диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активных катионов (при pH < 4), поверхностно-активных анионов (при pH > 9) и являются неионогенными (при pH = 4 – 9). Для чистой воды pH = 7, следовательно, водный раствор жирных кислот является неионогенным ПАВ. Для неионогенных ПАВ кондуктометрический метод определения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) не подходит, а используется в основном только для ионогенных ПАВ. По этой причине на кривой электропроводности отсутствует точка излома, после которой резко меняются свойства композиции. Отметим, что ультразвуковое воздействие существенно не меняет электропроводимость жирных кислот растительных масел.

На рисунке 3 представлена зависимость электропроводности водных растворов нефтяного экстракта от корня квадратного из концентрации. Ультразвуковое воздействие снижает электропроводимость водных растворов нефтяного экстракта. Экстракт нефтяной содержит до 30 % парафино-нафтовых углеводородов, до 68 % ароматических, в том числе моно- – 17, би- – 36, полиароматических – 15, а также до 5 % смол. В силу сложности состава для понимания механизмов воздействия кавитации требуются дополнительные исследования.

На рисунке 4 представлена зависимость электропроводности водного раствора неонла АФ9-12 от корня квадратного из концентрации. Неонл АФ9-12 относится к неионогенным ПАВ. Неионогенные соединения не диссоциируют в водных растворах, однако обладают значительной растворимостью вследствие присутствия в молекулах полярных групп. Неионогенные ПАВ

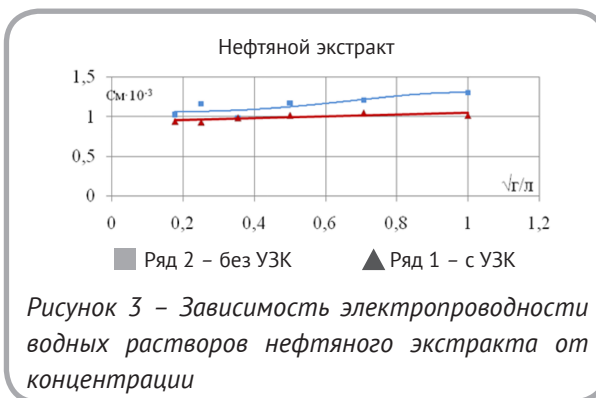


Рисунок 3 – Зависимость электропроводности водных растворов нефтяного экстракта от концентрации

являются смесью гомологов с различной длиной полиоксиэтиленовой цепи. Полиоксиэтиленовая цепь определяет гидрофильные свойства неионогенных ПАВ. Изменяя длину полиоксиэтиленовой цепи, легко регулировать их коллоидно-химические свойства. Ультразвуковое воздействие существенно меняет характер электропроводности и это, по-видимому, связано с воздействием кавитации на длину полиоксиэтиленовой цепи.

На рисунке 5 представлена зависимость электропроводности водного раствора эмульсии от корня квадратного из концентрации. Состав эмульсии описан выше. Отметим наличие на графике (рис. 5) максимума электропроводности. Кавитационная обработка смещает этот максимум в сторону меньших концентраций.

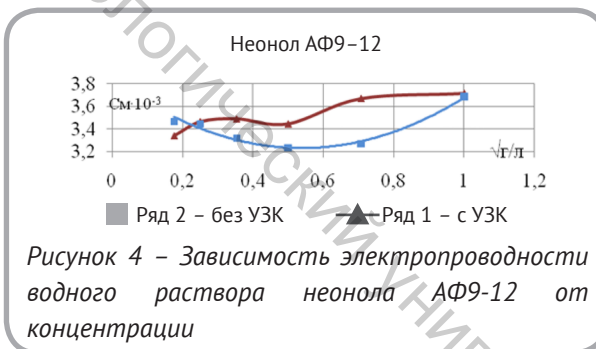


Рисунок 4 – Зависимость электропроводности водного раствора неонла АФ9-12 от концентрации

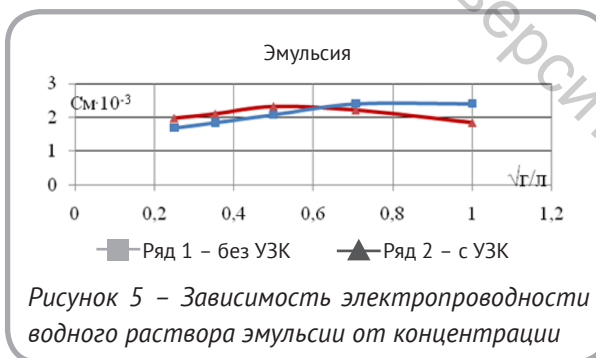


Рисунок 5 – Зависимость электропроводности водного раствора эмульсии от концентрации

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Аникеев, А.В. (2008), *Способ активации жидкости*. Патент РФ № 2333155 С2, МПК С 02 F 1/36, 10.09.2008, Бюл. № 25.
2. Мосталыгина, Л.В., Костин, А.В., Камаев, Д.Н. (2007), *Способ получения эмульсола для смазки металлических форм при изготовлении бетонных и железобетонных изделий и эмульсол, полученный этим способом*. Патент РФ № 2360796, от 16.07.2007.
3. Максимович, Е.С., Павлов, В.М., Сакевич, В.Н. (2013), *Эмульсол и способ его получения*. Патент РБ на изобретение № 17966 от 2013.10.30.
4. Кнэпп, Р., Дейли, Дж., Хэммит, Ф. (1974), *Кавитация*, Москва, Мир, 1974, 348 с.
5. Шестаков, С.Д. (2002), *Способ активации хлебопекарных дрожжей*. Патент РФ № 2184145 от 27.06.2002.
6. Гершгал, Д.А., Фридман, В.М. (1969), *Ультразвуковая аппаратура*, Москва, Энергия, 1969, 262 с.
7. Иоффе, Б.В. (1983), *Рефрактометрические методы химии*, Ленинград, Химия, 1983, 352 с.
8. Максимович, Е.С., Сакевич, В.Н. (2013), *Способ активации жидких жирных кислот растительных масел*. Патент РБ на изобретение №17971 от 2013.10.30.
9. Русанов, А.И. (1992), *Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ*, Санкт-Петербург, Химия, 1992, 280 с.

REFERENCES

1. Anikeev, A.V. (2008), *The activation method of the liquid* [Sposob aktivacii zhidkosti], RF patent № 2333155 C2, IPC 02 F 1/36, 10.09.2008, bull. № 25.
2. Mostalygina, L. V., Kostin, A. V., Kamaev, D. N. (2007), *The method of obtaining emulsol for lubrication of metal forms in the manufacture of plain and reinforced concrete products and emulsol obtained in this way* [Sposob poluchenija jemul'sola dlja smazki metallicheskih form pri izgotovlenii betonnyh i zhelezobetonnyh izdelij i jemul'sol, poluchennyj jetim sposobom], RF patent № 2360796, from 16.07.2007.
3. Maksimovich, E.S., Pavlov, V.M., Sakevich, V.N. (2013), *The emulsol and method for its preparation* [Jemul'sol i sposob ego poluchenija], The RB patent for invention No. 17966 from 2013.10.30.
4. Knapp, R., Daly, J., Hammet, F. (1974), *Cavitation* [Kavitacija], Moscow, Mir, 1974, 348 p.
5. Shestakov, S. D. (2002), *Activation method of baker's yeast* [Sposob aktivacii hlebopekarnyh drozhzhej], RF patent № 2184145 from 27.06.2002.
6. Gershgal, D.A., Fridman, V.M. (1969), *Ultrasonic equipment* [Ul'trazvukovaja apparatura], Moscow, Jenergija, 1969, 262 pages.
7. Ioffe, B.V. (1983), *Refractometric methods of chemistry* [Refraktometricheskie metody himii], Leningrad, Himija, 1983, 352 p.
8. Maksimovich, E.S., Sakevich, V.N. (2013), *The method of activation of the liquid fatty acids of plant's oils* [Sposob aktivacii zhidkih zhirnyh kislot rastitel'nyh masel], The RB patent for invention No. 17971 from 2013.10.30.
9. Rusanov, A.I. (1992), *Micelle formation in solutions of superficially active substances* [Micelloobrazovanie v rastvorah poverhnostno-aktivnyh veshhestv], SPb, Himija, 1992, 280 p.

Статья поступила в редакцию 05. 02. 2015 г.