

УДК 665.637

Р. Г. Саяпова, А. Н. Чувывров*, Р. Г. Нигматуллин**

**ВЛИЯНИЯ ИОНООБРАЗУЮЩИХ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ПАРАФИНСОДЕРЖАЩИХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКИХ МАСЕЛ**

**ION FORMING ADDITIVES INFLUENCE ON ELECTRICAL
PROPERTIES OF PARAFFIN DISPERSED SYSTEMS ON BASIS
OF TECHNICAL OILS**

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра прикладной химии и физики
450080 Уфа, ул. Менделеева, д. 195. E-mail: re22zeda@mail.ru

*Башкирский государственный университет

**Уфимский государственный авиационный технический университет

Ионообразующие добавки существенно влияют на процесс образование мицелл парафина в дисперсных парафинсодержащих средах. Поэтому исследования по их воздействию на процессы зарождения и роста кристаллов представляют как теоретический, так и практический интерес. В данной работе приведены результаты диэлектрических, оптических и рентгеноструктурных исследований влияния ионообразующих добавок на парафинсодержащие дисперсные системы.

Ключевые слова: дисперсные парафиновые системы, кристаллизация парафина, диэлектрическая проницаемость, оптическая микроскопия, рентгеноструктурный анализ.

Ion forming additives significantly affect the formation of micelles dispersed in paraffin wax medium. Like many surfactants, they also affect the structure of colloidal suspensions hydrocarbons of melting at high temperature. Investigation of the mechanism of such effects on the processes of nucleation and crystal growth has both theoretical and practical interest. This paper presents the results of dielectric, optical and X-ray diffraction studies of ion forming additives influence on equilibrium processes in these dispersed systems.

Key words: paraffin dispersed systems, the crystallization of paraffin, permittivity, optical microscopy, X-ray analysis.

Введение

Ионообразующие добавки – новый вид модификаторов кристаллической твердой фазы и жидких кристаллов. Поэтому исследования их воздействия на процессы представляет как теоретической, так и практический интерес.

Ионообразующие добавки, по сути, являясь ПАВ, концентрируются на поверхности раздела фаз, образуя тончайшие адсорбционные слои со свойствами жидких кристаллов, или захватываются осмотическими ловушками. При этом резко

изменяются характер ионного взаимодействия и свойства межфазных поверхностей. В результате, возможно усиление перехода вещества через поверхность раздела фаз, вследствие сжатия двойного электрического слоя.

Несмотря на имеющиеся теоретические предпосылки для объяснения механизма действия ионообразующих добавок в парафинсодержащих дисперсных системах [1 – 3], сложность этих систем в ряде случаев предопределяет неоднозначное толкование экспериментальных результатов. Для уточнения механизма действия добавок нами были предприняты дополнительные исследования этих систем электрофизическими, рентгеноструктурными, оптическими методами. Важность этой задачи в том, что такие системы улучшают качество смазочных материалов, в том числе технических масел.

Методика приготовления образцов и измерений

Исходное сырье петролатум – смесь парафинов, выделенных из нефти со средне-формульным составом $C_{22}H_{44}$, растворялось до полной гомогенности в смешанном растворителе (60 % метилэтилкетона и 40 % толуола) в соотношении 3:1 (об.). В раствор вводилась ионообразующая добавка в количестве 0,1 % на растворитель, затем раствор выдерживался в воздушной бане до температуры помутнения и через 5 минут переносился в холодильную камеру, где суспензия охлаждалась в течение 40 минут до температуры минус 23 °С. Далее отфильтровывалась при той же температуре, промывалась охлажденным до минус 21 °С растворителем в соотношении 1:1, по отношению к сырью.

На второй ступени соотношение к сырью повышалось до 4:1 (об.), температура охлаждения составляла минус 12 °С, холодная промывка 0,7:1, считая на сырье первой ступени. Ионообразующая добавка в количестве 0,1 % растворялась в 0,5 % воды, считая на смешанный растворитель, и после этого добавлялась в систему.

Диэлектрические измерения выполнены на фиксированной частоте 10 кГц с использованием метода Q-метрии (ВМ 311G). Метод Q-метра относится к резонансным методам. Измерения проводились с применением последовательной схемы замещения диэлектрической ячейки с образцом, в соответствии со значительной ее проводимостью.

Для температурного контроля служила термopара, прикрепленная вблизи внешней поверхности одного из электродов конденсатора. Рентгеноструктурный анализ образцов осуществляли на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия). Оптические наблюдения велись на поляризационном микроскопе «AxioLab Pol» (Карл Цейс, Германия). Размеры мицелл определяли по формуле Шеррера из уширения линии рентгенограмм.

Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены графики зависимости диэлектрической проницаемости от температуры для системы петролатум – метилэтилкетон (МЭК) без введения ионообразующих добавок. Как видно, имеет место практически линейная зависимость ϵ от температуры.

В системах петролатум – МЭК – водные растворы солей NaCl и KCl (рис. 2, 3) ситуация несколько иная. Здесь имеют место очень слабые изменения диэлектрической проницаемости до фазового перехода и резкое увеличение ее значения области самого перехода.

Результаты рентгеноструктурного исследования приведены на рис. 4, 5, 6.

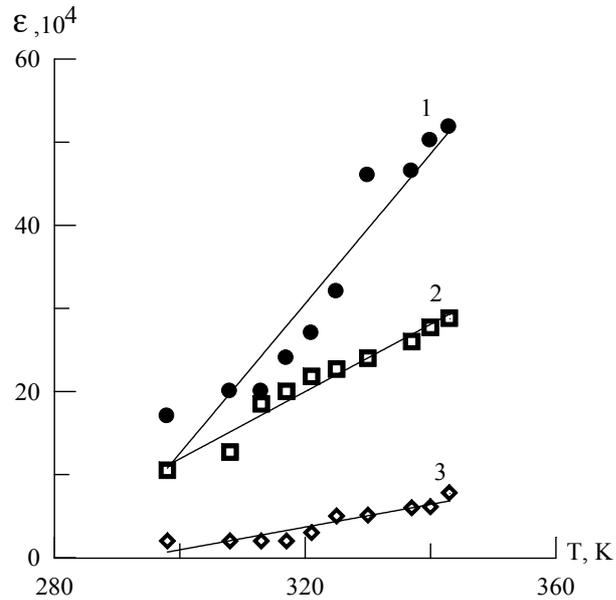


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры

- 1 – МЭК 100 % + 10 % H₂O + петролатум 1:8;
- 2 – МЭК 100 % + 7 % H₂O + петролатум 1:8;
- 3 – МЭК 100 % + 4 % H₂O + петролатум 1:8

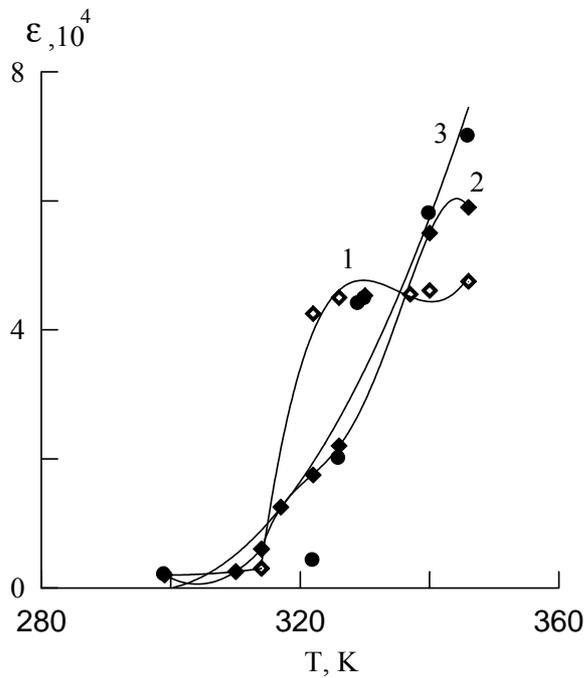


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры

- системы петралатум – метилэтилкетон + водного раствора NaCl :
- 1 – 0,5 %;
 - 2 – 1 %;
 - 3 – 2 %

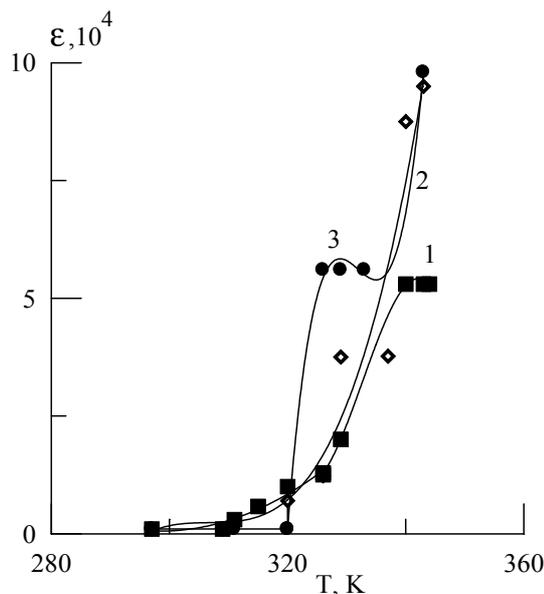


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры системы петралатум – метилэтилкетон + водного раствора KCl :
1 – 0,5 %; 2 – 1 %; 3 – 2 %

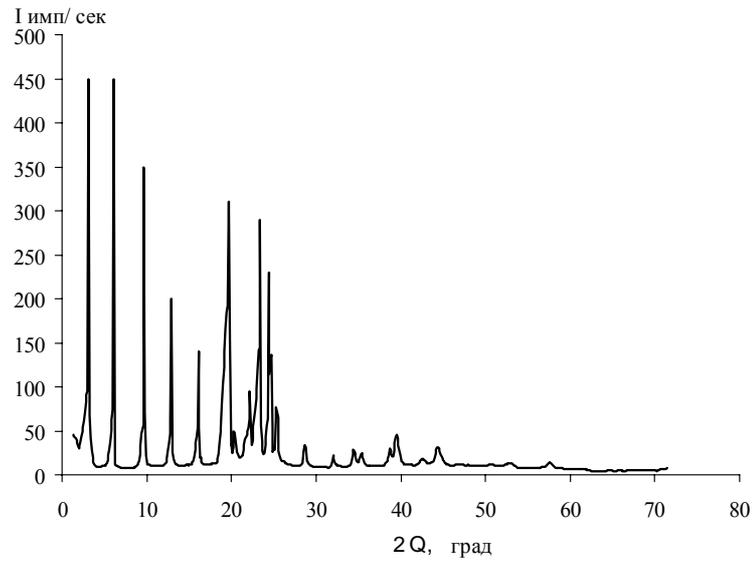
Обсуждение результатов

Анализ результатов исследований основан на количественных зависимостях, вытекающих из теорий зародышеобразования и электрической емкости двойного электрического слоя (ДЭС).

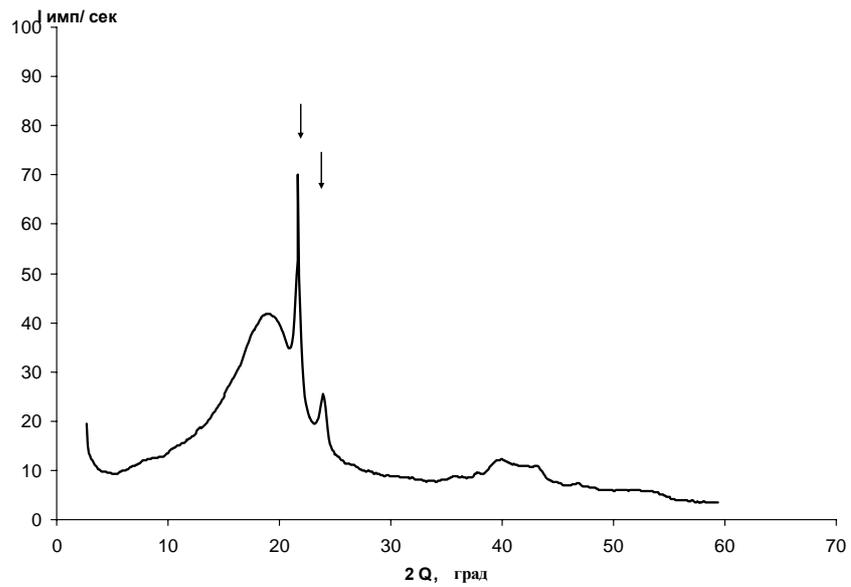
Линейная зависимость, наблюдающаяся при отсутствии добавок (рис. 1) может иметь место только в том случае, когда двойной электрический слой перемещается вместе с поверхностью, а его суммарная емкость определяется емкостью выросшего слоя парафина и емкостью двойного электрического слоя. Характер зависимостей приведенных на (рис. 2 и 3) объясняется лишь захватом ионов растущим кристаллом, так как в этом случае емкость слоя парафина резко уменьшается из-за быстро растущих граней кристаллов, связанных с уменьшением поверхностного натяжения.

В реальной ситуации, по-видимому, имеет место ритмичный рост, так как взаимодействие внешней поверхности двойного слоя и захваченных ионов при некоторой критической концентрации блокируют рост кристалла. Дальнейший рост возможен только за счет проникновения электрически нейтральных молекул на поверхность зародыша кристалла. Этому соответствуют изломы на кривой зависимости диэлектрической проницаемости от температуры (рис. 2, 3). На графиках также видно, что точки фазового перехода зависят от типа иона. В дальнейшем описанный процесс повторяется до истощения маточного раствора. При этом кристаллиты, как правило, не растут. Это хорошо видно на рис. 6. Изменения в структуре зависят от типа иона.

На рис. 4 приведены рентгенограммы, показывающие, что лучшая кристалличность парафина реализуется в случае водного раствора KCl.

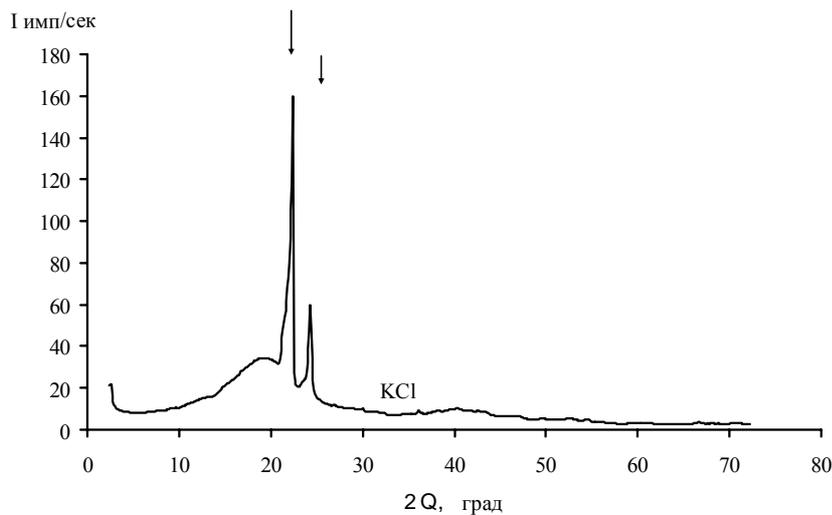


a

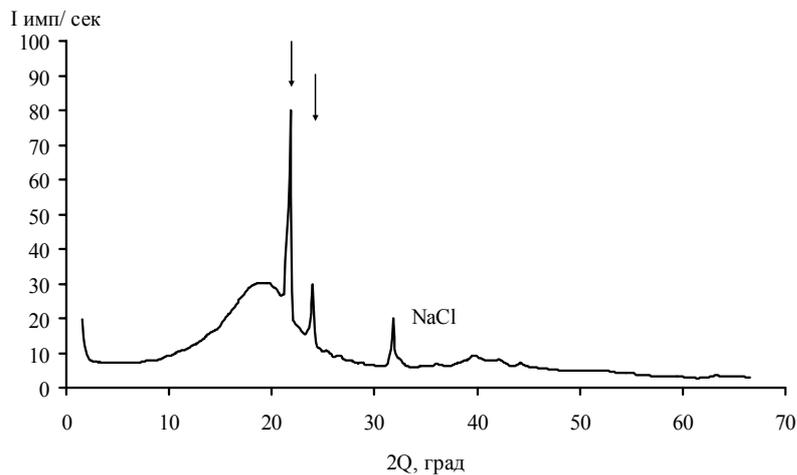


б

Рис. 4. Рентгенограммы: *a* – парафин $C_{22}H_{44}$ и *б* – петролатум



а



б

Рис. 5. Рентгенограммы петролатума, осажденного в присутствии солей: а – КСl, б – NaCl. Стрелками указаны дифракционные линии, отвечающие кристаллической фазе, различные пики соответствуют мицеллярной фазе

Так как интенсивность отражения рентгеновских лучей пропорциональна объему кристаллической массы, то из рис. 4 вытекает важное заключение о влиянии водных растворов солей в суспензии МЭК – петролатум на степень кристалличности парафина. При отсутствии водных растворов солей степень кристалличности низкая и составляет 20 – 35 % (рис. 4). Для случая присутствия водных растворов солей NaCl и KCl в системе МЭК – петролатум степень кристалличности соответственно 30 и 60 % (рис. 5). Это же подтверждают и оптические наблюдения кристаллизующегося парафина и петролатума. Так, в случае системы МЭК – вода – петролатум, в основном коагулирует аморфный церезин с мелкими кристаллами. Иная картина при введении в систему водных растворов солей NaCl и KCl. Здесь степень кристалличности повышается особенно с водным раствором KCl, что обнаруживается крупными кристаллами агрегатов (рис. 6).

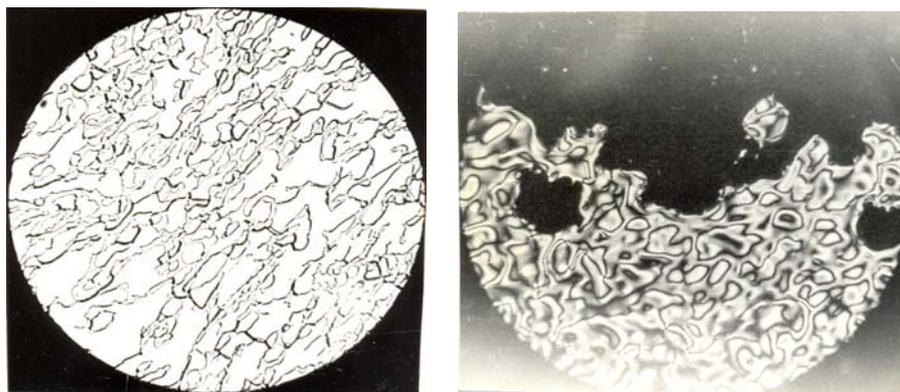


Рис. 6. Микрофотографии тонких слоев образцов, полученные при кристаллизации петралатума без ионообразующих добавок и в их присутствии

Надо отметить, что здесь речь не идет об увеличении выхода церезина (твердой фазой), а изменяется соотношение между аморфной и кристаллической частями твердой фазы. Резкое увеличение кристалличности при введении модификатора можно объяснить только таким же увеличением зародышеобразования. Других разумных объяснений при кристаллизации церезина трудно предположить, учитывая, что сам процесс кристаллизации происходит при остром дефиците строительного материала, характерном для фазовых переходов в нефтяных остатках. Увеличение же вторичного зародышеобразования при захвате ионов добавки растущим кристаллом вследствие снижения поверхностного натяжения согласуются с результатами электрофизических измерений и вышеприведенными теоретическими выкладками.

Итак, при отсутствии водных растворов солей степень кристалличности парафина низкая и составляет 20 – 35 %, однако присутствие водных растворов солей NaCl и KCl в системе МЭК – петралатум повышает степень кристалличности соответственно до 30 и 60 %. Лучшая кристалличность парафина реализуется в случае водного раствора KCl . Но это накладывает на условия эксплуатации масел из этих систем: введение ионов разных радиусов может изменять режимы их эксплуатации.

Список использованной литературы

1. Венцель С. В. Применение смазочных масел в двигателях внутреннего сгорания. М. : Химия, 1999. 238 с.
2. Вонецкий С. С. Курс коллоидной химии. М. : Химия, 1964. 547 с.
3. Черножуков Н. И., Крейн С. Э., Лосиков Б. В. Химия минеральных масел. М. : Химия, 1999. 360 с.

Поступила в редакцию 12.10.2011 г.