

## Влияние скорости охлаждения мыло-масляных растворов и наличия ПАВ на дисперсность, строение кристаллов 12-гидроксистеарата лития и его загущающую способность

*Л.В. Подленных, Ю.Г. Никуличев*

*Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности  
“МАСМА” (УкрНИИ НП “МАСМА”),*

*Украина, 03680 Киев-142, МСП, просп. Палладина, 46; тел.(044) 422-72-12*

С использованием рентгеноструктурного и седиментационного методов анализа показано влияние на дисперсность, строение кристаллов и загущающую способность коллоидного 12-гидроксистеарата лития скорости охлаждения растворов 12-гидроксистеарата лития в индустриальном масле И-12А и наличия технологических ПАВ, содержащихся в дисперсионной среде – индустриальном масле.

Известно [1], что мыльные литиевые смазки на основе 12-гидроксистеарата лития (12-LioSt) представляют собой олеогели, дисперсионной средой которых является нефтяное или синтетическое масло, а дисперсной фазой – коллоидно-дисперсный 12-LioSt.

Олеогели получают, нагревая мыло-масляную смесь до температуры полного плавления мыла и образования мыло-масляного раствора с последующим его охлаждением. При этом 12-LioSt кристаллизуется, образуя длинные нитевидные кристаллы, которые и формируют пространственный каркас олеогеля (твёрдую фазу). Вначале его структура является кристаллизационной, после гомогенизации кристаллические контакты необратимо разрушаются и образуются коагуляционные, т.е. частицы твёрдой фазы взаимодействуют между собой через прослойку жидкой фазы.

Ранее было установлено [2], что у 12-LioSt отсутствуют мезоморфные состояния при охлаждении его растворов в масляных средах. Первые изменения в структуре системы 12-LioSt–масло при охлаждении, находящие свое отражение в кривых зависимостей вязкости, электропроводности, светорассеяния от температуры, связаны с образованием частиц твёрдой фазы, зародышей и кристаллов мыла [3, 4].

Прочностные свойства олеогелей определяются количеством контактов в объеме системы и их прочностью, а эти характеристики напрямую зависят от дисперсного состава загустителя и анизотричности его кристаллов. Дисперсность и анизотричность кристаллов мыла зависят от соотношения скоростей зародышеобразования и роста кристаллов, а последние, в свою очередь, – от многих факторов: химического состава дисперсионной среды, скорости охлаждения, наличия и интенсивности перемешивания, присутствия ПАВ, их природы и др.

Нами показано [5] влияние физико-химических свойств дисперсионной среды на дисперсность, строение кристаллов 12-LioSt и его загущающую способность. В настоящей работе представлены результаты исследова-

ния влияния скорости охлаждения мыло-масляных растворов и наличия ПАВ на дисперсность, строение кристаллов и загущающую способность 12-LioSt.

Для изучения влияния скорости охлаждения готовили два олеогеля на кристаллическом порошкообразном мыле (масс. доля 7 %) и масле И-12А. Для этого суспензии мыла в масле нагревали до 215 °С, а затем образец № 1 охлаждали со скоростью 12 °С/мин, а образец № 2 – 4 °С/мин, после этого оба образца подвергали 4-кратной гомогенизации на фарфоровых вальцах с зазором 0,3 мм. Для полученных образцов при комнатной температуре определяли предел прочности на сдвиг на приборе типа Вейлера–Ребиндера (вытягивание рифленой пластинки из кассеты, заполненной олеогелем). Результаты исследований приведены в табл. 1.

Дисперсность элементов структурного каркаса оценивали методом седиментационного анализа [5], для чего 2 г олеогеля размывали 2 л уайт-спирита до полного удаления масла. Суспензию коллоидного мыла в 100 мл уайт-спирита подвергали седиментационному анализу. Для уменьшения коагуляции частиц коллоидно-дисперсного мыла в суспензию последнего в уайт-спирите добавляли 0,01 % ПАВ (9,0 %-й раствор цетилпиридиния хлористого в этаноле). Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам в координатах  $\Delta g/\Delta r-r$  приведены на рисунке, где  $\Delta g$  – доля определенной фракции, %;  $r$  – радиус равновеликой сферической частицы, м, рассчитанный по формуле

$$r = \sqrt{\frac{9\zeta}{2(c - c_n)g}} \cdot \sqrt{\frac{H}{\phi}}, \quad (1)$$

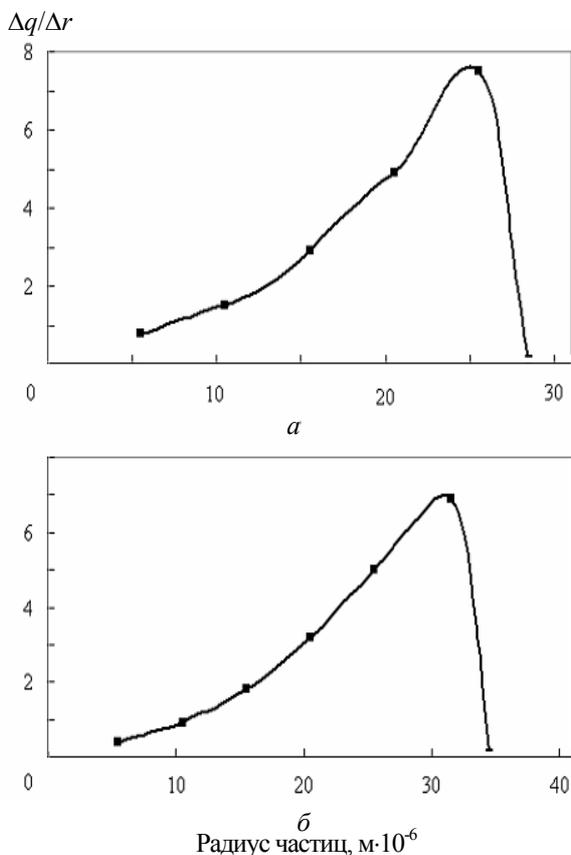
где  $\eta$  – динамическая вязкость уайт-спирита, равная 0,000529 кг/(м·с);  $\rho$  – плотность кристаллического мыла, равная 1050 кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_0$  – плотность уайт-спирита, равная 751 кг/м<sup>3</sup>;  $g$  – ускорение свободного падения, равное 9,8155 м/с<sup>2</sup>;  $H$  – расстояние от поверхности суспензии до чашки торсионных весов, 0,01 м;  $\tau$  – время оседания, с.

Таблица 1. Влияние скорости охлаждения мыло-масляных растворов на дисперсность, строение кристаллов и загущающую способность коллоидно-дисперсного 12-LioSt

Номер образца	Скорость охлаждения, °С/мин	Предел прочности, Па	Характеристика коллоидно-дисперсного мыла		Загущающая способность
			Радиус частиц, м · 10 <sup>6</sup>	Количество бислоев	
1	12	775	24	2,7	620
2	4	615	29	4,4	810

Кристаллическую структуру мыл, выделенных из образцов олеогелей № 1 и 2, изучали методом рентгеноструктурного анализа, используя методику, приведенную в работе [6] и заключающуюся в определении радиуса корреляции по ширине первого рефлекса отражения 001 на половине высоты. По значениям межплоскостного расстояния  $d_{001}$  и соответствующего радиуса корреляции определяли количество упорядоченных бислоев молекул 12-LioSt в кристаллах мыла.

Результаты седиментационного и рентгеноструктурного методов анализа мыл, приведенные на рисунке и в табл. 1, свидетельствуют о том, что быстро охлажденное мыло имеет меньший радиус частиц преобладающей фракции, а его кристаллы – меньшее количество бислоев по сравнению с медленно охлажденным.



Кривые распределения частиц по размерам для образцов коллоидно-дисперсного 12-LioSt, кристаллизовавшихся в масле И-12А с разными скоростями охлаждения: а – быстрое охлаждение, б – медленное охлаждение

Данный факт можно объяснить, проанализировав уравнение скорости зародышеобразования при кристаллизации из расплава [7]

$$I = c \cdot e^{-\frac{U}{RT}} \cdot e^{-\frac{A}{T(T_0-T)^2}}, \quad (2)$$

где  $I$  – скорость зародышеобразования;  $c$  – множитель, не зависящий от температуры;  $e$  – основание натурального логарифма;  $U$  – энергия активации при переходе атома из исходной фазы в решетку зародыша;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура экспозиции, К;  $T_0$  – температура плавления, К;  $A$  – работа образования трехмерного зародыша

$$A = \frac{16\pi\sigma^3 T_0^3 v_B^2}{3\lambda^2 K},$$

где  $\sigma$  – межфазная поверхностная энергия;  $v_B$  – средний объем молекулы кристаллизующегося вещества;  $K$  – постоянная Больцмана;  $\lambda$  – теплота плавления, рассчитанная на одну молекулу.

Из приведенного уравнения следует, что скорость зародышеобразования прямо пропорциональна квадрату величины переохлаждения. При быстром охлаждении величина переохлаждения больше, чем при медленном, и, следовательно, скорость зародышеобразования выше, поэтому и происходит формирование более мелких кристаллов мыла.

Ранее нами показано, что с увеличением радиуса частиц коллоидно-дисперсного 12-LioSt и количества бислоев в кристаллах повышается загущающая способность мыла. Результаты, приведенные в табл. 1, на первый взгляд противоречат выводам, сделанным нами ранее, так как предел прочности олеогеля, охлажденного со скоростью 12 °С/мин и имеющего более мелкие кристаллы мыла выше (775 Па), чем олеогеля, охлажденного со скоростью 4 °С/мин (615 Па).

Для объяснения этого результата мы использовали метод замещения дисперсионной среды, для чего из обоих образцов отмыли масло И-12А многократным смешением с уайт-спиритом при интенсивном перемешивании и декантированием раствора масла в уайт-спирите. Окончательную отмывку проводили гексаном, после чего мыльно-гексановые суспензии смешивали с маслом цилиндрическое-2 из расчета содержания загустителя в олеогеле 7 %. Через сутки олеогели гомогенизировали для полноты удаления гексана и определяли предел прочности. Полученные результаты (табл. 1, колонка б) подтверждают выводы, сделанные нами ранее, а именно: коллоидно-дисперсное мыло, характеризующееся большим радиусом частиц преобладающей фракции и количеством бислоев в кристаллах мыла, обладает более высокой загущающей способностью.

Тот факт, что предел прочности быстро охлажденного образца в масле И-12А выше, чем у медленно охлажденного, объясняется, на наш взгляд, следующим. При медленном охлаждении мыло-масляного раствора

от 215 °С в масле образуется большее количество продуктов окисления, чем при быстром. Скорость кристаллизации мыла, по-видимому, значительно превышает таковую окисления масла. Поэтому продукты окисления масла (так называемые технологические ПАВ), не оказывая существенного влияния на начальной стадии кристаллизации, а именно, на рост кристаллов мыла, накапливаются и, адсорбируясь в местах контактов частиц загустителя, понижают энергию контактного взаимодействия и, соответственно, – предел прочности олеогеля.

Совершенно иначе влияют ПАВ, присутствующие изначально в мыло-масляной системе и активно влияющие на кристаллизацию мыла. Этот процесс исследован нами более подробно на примере стеариновой кислоты (HSt). Приготовлен ряд олеогелей на 10 % порошкообразного 12-LioSt и масле дистиллятном-20. При этом в исходные мыло-масляные суспензии добавляли HSt в концентрации от 0 до 0,5 моль HSt / моль 12-LioSt. Содержание свободной щелочи в кристаллическом мыле составляло 0,06 % в пересчете на NaOH. Олеогели готовили как описано выше, затем определяли их предел прочности, а мыла подвергали седиментационному анализу.

Результаты, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что увеличение содержания HSt от 0 до 0,5 моль/моль мыла уменьшает радиус частиц коллоидно-дисперсного 12-LioSt с 27 до  $16 \cdot 10^{-6}$  м, соответственно, предел прочности олеогелей с 1320 до 210 Па. Данный факт можно объяснить адсорбцией молекул кислоты не только на поверхности образующихся зародышей, что вызывает стерические затруднения для роста кристаллов мыла, но и на поверхности кристаллов в местах их контактов в образовавшейся коагуляционной структуре, что значительно снижает энергию контактного взаимодействия и прочность системы в целом.

Механизм влияния ПАВ разной природы (HSt и продукты окисления масла) на процесс кристаллизации мыла, дисперсность и строение его кристаллов и загущающую способность различен. Автор [8], изучая селективную адсорбцию различных углеводородов из бензола на 12-LioSt, а также масляной фракции ароматических углеводородов и HSt, показал, что теплота адсорбции HSt на 12-LioSt на порядок превышает таковую ароматических углеводородов (1,11 и 0,10 ккал/моль соответственно).

Таблица 2. Влияние добавок HSt на дисперсность частиц коллоидного 12-LioSt и его загущающую способность

Содержание HSt, моль/моль 12 LioSt	Радиус частиц преобладающей фракции, м·10 <sup>-6</sup>	Предел прочности, Па
0	27	1320
0,05	24	1130
0,10	–	450
0,20	–	290
0,50	16	210

Позже нами [9–11] при исследовании адсорбции HSt из раствора в декане и смолистых соединений из парафино-нафтовой фракции на 12-LioSt были получены аналогичные результаты. Адсорбция HSt также на порядок превышала адсорбцию смолистых соединений ( $3,4 \cdot 10^{-5}$  и  $0,3 \cdot 10^{-5}$  моль/г, соответственно).

Эти результаты объясняют различный механизм влияния продуктов окисления масла и HSt на кристаллизацию 12-LioSt. Продукты окисления масла накапливаются постепенно при медленном охлаждении мыло-масляной системы и не препятствуют росту кристаллов мыла. Затем, адсорбируясь на поверхности кристаллов мыла, они снижают энергию контактного взаимодействия между частицами загустителя, что приводит к некоторому разупрочнению системы. Так влияют ПАВ, образующиеся в процессе приготовления олеогелей. Однако, как показано нами ранее, при наличии в составе масла заметного количества тяжелых ароматических углеводородов и асфальтосмолистых соединений, что характерно для "тяжелых" остаточных масел, дисперсность коллоидного 12-LioSt также повышается, а его загущающая способность снижается. Это свидетельствует об активном влиянии таких ПАВ и на кристаллизацию мыла.

- Ищук Ю.Л., *Состав, структура и свойства пластичных смазок*, Киев, Наук. думка, 1996.
- Годун Б.А., Ищук Ю.Л., Подленных Л.В., *Коллоид. журн.*, 1989, **51** (5), 984–987.
- Подленных Л.В., Ищук Ю.Л., Дагаев В.А., *Там же*, 1979, **41** (2), 369–371.
- Подленных Л.В., Дагаев В.А., Ищук Ю.Л., *Там же*, 1981, **43** (3), 589–591.
- Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии*, Под ред. С.С. Воюцкого, Р.М. Панич., Москва, Химия, 1974.
- Могилевский Л.Ю., Дембо А.Г., Свергун Д.М., Фейгин Л.А., *Кристаллография*, 1984, **29** (3), 587–591.
- Прищепя Л.Т., *Механизм и кинетика кристаллизации*, Минск, Наука и техника, 1964, 282–290.
- Groszek A.J., *Magyar kémikusok Lapja*, 1968, **23** (6), 302–306.
- Никуличев Ю.Г., Канченко Ю.А., Мысак А.Е., Кобылинская И.Ф., *Коллоид. журн.*, 1988, **50** (3), 473–479.
- Никуличев Ю.Г., Вознюк Ф.З., Журавель С.В., Борисенко Л.И., *Химия и технология топлив и масел*, 1990, (9), 31–33.
- Никуличев Ю.Г., Ищук Ю.Л., *Международная конференция по химии нефти, Тез. докл.*, Томск, 1991, 354–355.

## **Вплив швидкості охолодження мило-оливних розчинів і наявності поверхнево-активних речовин на дисперсність, будову кристалів 12-гідроксистеарату літію та його загущувальну здатність**

*Л.В. Подленних, Ю.Г. Нікулічев*

*Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА" (УкрНДІНП "МАСМА"),  
Україна, 03680 Київ-142, МСП, просп. Палладіна, 46; тел. (044) 422-72-12*

З використанням рентгеноструктурного та седиментаційного методів аналізу показано вплив на дисперсність, будову кристалів і загущувальну здатність колоїдного 12-гідроксистеарату літію швидкості охолодження розчинів 12-гідроксистеарату літію в індустріальній оливі І-12А та наявності технологічних ПАР, що містяться у дисперсійному середовищі – індустріальній оливі.

## **Impact of soap-oil solutions cooling speed and surface-active substances existence on dispersion, composition of 12-hydroxy lithium stearate and its densifying ability**

*L.V. Podlennykh, Yu.G. Nikulichev*

*Ukrainian Scientific and Research Institute for Oil Refining Industry, "MASMA",  
03680, 46, Acad. Palladina Avn., Kyiv-142, MSP, Ukraine, tel. (044) 422-72-12*

Application of x-ray analysis and sedimentation method revealed an influence of speed of cooling of 12-hydroxy lithium stearate solutions in the I-12A industrial oil and availability of technological surface-active substances contained in the dispersion medium (industrial oil) on dispersion, composition of crystals and densifying ability of the 12-hydroxy lithium stearate.

### **Шукаємо інвестора**

на сумісну реалізацію проекту виготовлення демонстраційного реактора для процесу одержання синтетичного дизельного палива (диметилового етеру) і бензину марки А-92 на основі синтез-газу. Продуктивність процесу становитиме 20 і 8 кг/год, відповідно.

Створений реактор буде випробуваний в реакції одержання диметилового етеру з метою отримання реальних технологічних параметрів, необхідних для техніко-економічного обґрунтування будівництва промислових установок.

Тел. 559-04-95