

## ПОВЫШЕНИЕ ЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ПОМОЩЬЮ МАГНИТНОГО ПОЛЯ И КАВИТАЦИИ

Т.Я. Царюк, В.Н. Сакевич, И.П. Фалюшина,  
В.В. Ажаронак, Е.С. Посканная

УДК 666.97.001.015:[53.09+53.06] 620.197

### РЕФЕРАТ

*КАВИТАЦИЯ, ВЫСОКОЧАСТОТНОЕ МАГНИТНОЕ ПОЛЕ, ОЛЕИНОВАЯ КИСЛОТА, ЧАСТОТА, УЛЬТРАЗВУК, РЕФРАКЦИЯ, КРАЕВОЙ УГОЛ СМАЧИВАНИЯ, ТЕРМОСТАТИРОВАНИЕ*

*Исследованы изменения свойств растворов технической олеиновой кислоты (ОК) в минеральном масле И-20 А в концентрации 10 % мас. после воздействия высокочастотного магнитного поля и кавитации на ОК. Установлено, что воздействие магнитного поля и кавитации на защитные свойства растворов ОК в условиях воздействия сернистого ангидрида и электролита неоднозначно. Свойства зависят не только от режима обработки ОК магнитным полем или кавитационным воздействием, но и от типа коррозионной среды. Исследованы изменения краевого угла смачивания лежащей капли на отшлифованной поверхности пластины из стали по проекции капли на экран после воздействия кавитации и магнитного поля на ОК. Показано, что магнитное поле, в отличие от кавитационной обработки, практически не изменяет эту характеристику ОК, а наиболее заметные изменения смачивающей способности происходят при использовании кавитационной обработки с термостатированием. Отмечено, что отсутствие ясного физического понимания механизмов воздействия на свойства различных композиций как высокочастотного магнитного поля, так и кавитации не позволяет сделать однозначных выводов об эффективности того или иного воздействия и требует дальнейших систематических экспериментальных исследований.*

### ABSTRACT

*CAVITATION, RFH FIELD, OLEINIC ACID, FREQUENCY, ULTRASOUND, REFRACTION, INTERFACIAL ANGLE, THERMOSTATTING*

*The article is aimed at finding regularities in the change of oleinic acid's properties as a result RFH field's influence and cavitation.*

*It is established that the protective properties of the solutions of oleinic acid in the conditions of influence of sulphurous anhydride and electrolyte depend not only on the processing mode of its RFH field or cavitation influence, but also on type of the corrosion environment. It is shown that the RFH field in contrast to cavitation processing practically doesn't change an interfacial angle of oleinic acid, and the most noticeable changes of the wettability occur by using cavitation processing with thermostating. It is noted that the lack of a clear physical understanding of the mechanisms of influence on the properties of the various compositions both RFH field and cavitation doesn't allow to predict efficiency of any influence and demands further systematic experimental studies.*

Основным средством временной противокоррозионной защиты металлоизделий при их производстве, транспортировании и хранении являются консервационные масла, смазки и защитные тонкопленочные покрытия. Эти матери-

алы, как правило, представляют собой нефтяные дисперсные системы (НДС), состоящие из базового масла и присадок различного функционального назначения: вытесняющих, моющих, защитных, антиокислительных, диспергирующих и др.

Для обеспечения требуемого уровня защитных свойств в состав консервационных материалов вводят ингибиторы коррозии – маслорастворимые поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые представляют собой органические соединения, содержащие в молекуле углеводородный радикал, обеспечивающий их растворимость в минеральном масле, и одну или несколько функциональных групп (кислород-, азот-, серо-, фосфор- и др. группы), которые за счет адсорбционно-хемосорбционного взаимодействия с анодными или (и) катодными участками металла образуют на его поверхности защитную пленку [1, 2]. Наибольшее распространение в качестве маслорастворимых ингибиторов коррозии нашли кислородсодержащие органические соединения, в том числе и жирные кислоты, как синтетические, так и полученные в результате переработки растительных масел и технических жиров, в частности олеиновая кислота.

Защитная эффективность маслорастворимых ингибиторов коррозии обуславливается, прежде всего, наличием активных структурных элементов – функциональных групп, способных к адсорбционно-хемосорбционному взаимодействию с поверхностью металла. Известно, что в результате межмолекулярных взаимодействий в НДС образуются различного рода структуры: ассоциаты, мицеллы, надмицеллярные образования, жидко- и твердокристаллические структуры. Авторами [3] показано, что в случае ингибиторов адсорбционно-хемосорбционного типа действия для обеспечения требуемого уровня функциональных свойств должно быть оптимальное соотношение между содержанием активных структурных элементов и молекулярной жесткостью коллоидных систем.

В последнее время все для регулирования свойств НДС более широкое применение находят физические методы, среди которых следует отметить ультразвуковое воздействие и наложение магнитных полей [4–7]. Например, использование ультразвуковой обработки позволяет увеличить выход газа, бензиновой фракции и фракций до 350 °С в ~ 1,5 раза. Установлено, что кроме диспергирующего эффекта, ультразвуковое воздействие приводит к изменению группового состава – увеличению содержания смолисто-асфальтовых веществ и снижению

парафино-нафтенных и ароматических углеводородов. Также показано изменение полидисперсного распределения частиц по размерам со сдвигом максимума кривой в область меньших размеров. Считается, что в результате ультразвуковой обработки происходит изменение качественного и количественного состояния надмолекулярных структур НДС. Под влиянием магнитного поля в НДС происходят аналогичные процессы, например, показано [6], что под влиянием магнитного поля в динамическом режиме происходит повышение парамагнитной активности НДС до 60 %, также свидетельствующее об увеличении ее степени дисперсности.

В связи с этим была исследована возможность повышения защитной эффективности побочных продуктов масложировой промышленности с помощью вышеперечисленных методов.

Цель работы – установление закономерностей изменения свойств олеиновой кислоты в результате воздействия высокочастотного магнитного поля и кавитации.

Объектом исследования являлась техническая олеиновая кислота (ОК) и её растворы в минеральном масле И-20 А в концентрации 10 % мас. Исследуемый образец ОК содержал 99,0 % жирных кислот и имел следующие физико-химические показатели: кислотное число – 199,7 мгКОН/г, йодное число – 97,1 гI<sub>2</sub>/100 г, число омыления – 201,0 мгКОН/г, температура застывания – 6 °С.

Обработка ОК проводилась высокочастотным магнитным полем (частота 5,28 МГц) в течение 1, 2, 4, 8, 16 и 32 минут. Кавитационное воздействие на ОК осуществлялось 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 [8].

При исследовании использовали как стандартные, так и лабораторные методы. Защитные свойства 10 % растворов ОК определяли методами ускоренных испытаний по ГОСТ 9.054 при воздействии повышенной влажности, температуры и сернистого ангидрида с периодической конденсацией влаги; при постоянном погружении в электролит (искусственную морскую воду). Испытания в сернистом ангидриде проводят циклами, которые состоят из двух частей: в пер-

вой части металлические пластины, покрытые исследуемыми образцами, подвергаются воздействию сернистого ангидрида в концентрации 0,015 % объемных при температуре  $40 \pm 2$  оС и относительной влажности воздуха 95 – 100 % в течение 7 часов; во второй – создают условия конденсации влаги на образцах их охлаждением путем выключения нагрева камеры. Продолжительность – 17 часов. Критерием оценки защитной эффективности объектов служила потеря массы пластины из стали 10, определяемая гравиметрическим методом после удаления продуктов коррозии, при этом отклонения параллельных измерений от среднеарифметического значения составляли не более 5 %.

Рефрактометрические измерения показателя преломления (рефракции)  $n$  вещества проводились на рефрактометре ИРФ-22 (ошибка измерений – 0,0002), после чего рассчитывалось отклонение коэффициентов рефракции  $n_{обр}$  обработанной ОК от коэффициента рефракции  $n_{необр}$  необработанной ОК. Краевой угол смачивания определяли методом лежащей капли на отшлифованной поверхности пластины из стали по проекции капли на экран.

Результаты оценки влияния высокочастотного магнитного поля и ультразвука на защитные свойства ОК представлены на рисунках 1–3.

Установлено, что воздействие магнитного

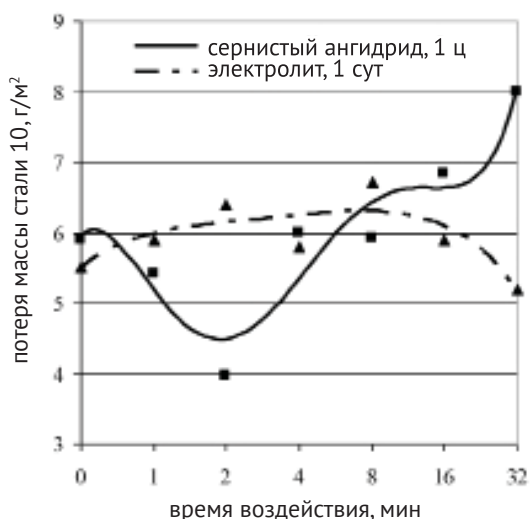


Рисунок 1 – Влияние времени обработки магнитным полем ОК на защитные свойства ее 10 % растворов

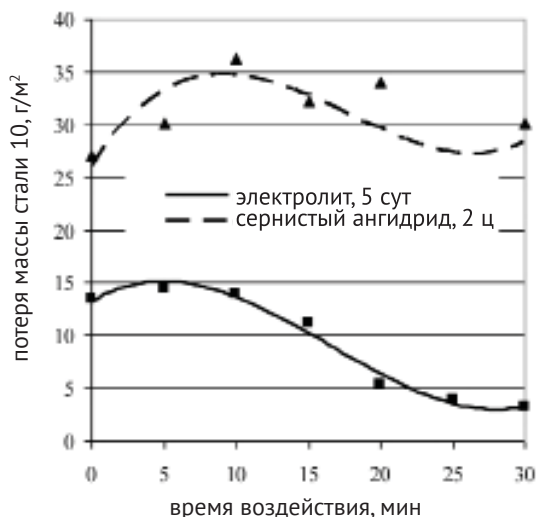


Рисунок 2 – Влияние УЗК без термостатирования на защитные свойства 10 % растворов ОК в электролите

поля на защитные свойства ОК неоднозначно (рис. 1). В условиях сернистого ангидрида зависимость защитных свойств растворов ОК от времени ее обработки носит экстремальный характер: при воздействии поля в течение 2 мин наблюдается повышение эффективности ОК на 30 %, однако дальнейшее увеличение времени обработки магнитным полем не только не улучшает защитные характеристики ОК, но после 30

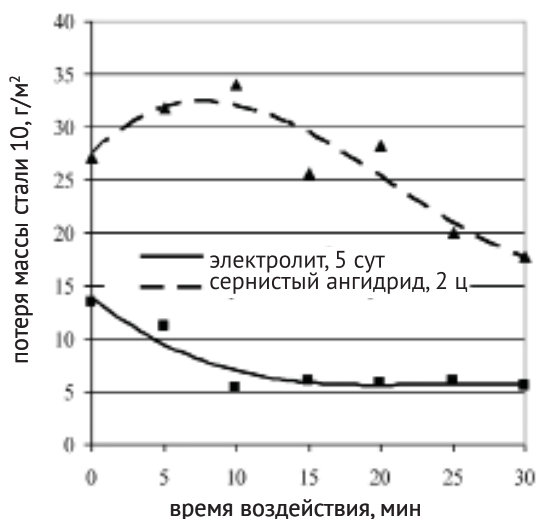


Рисунок 3 – Влияние УЗК с термостатированием на защитные свойства 10 % растворов ОК в сернистом ангидриде

мин воздействия приводит к снижению уровня ее защитных свойств на 35 %. В то же время наложение магнитного поля практически не влияет на защитную эффективность ОК при погружении в электролит.

Влияние кавитации на защитные свойства ОК в условиях воздействия сернистого ангидрида и электролита также неоднозначно и зависит не только от режима обработки ее ультразвуком, но и от типа коррозионной среды (рис. 2, 3).

Так, в результате ультразвуковой обработки ОК без термостатирования имеет место некоторое снижение ее защитной эффективности в сернистом ангидриде, при этом минимальной защитной способностью характеризуются образцы ОК после 10 мин воздействия. В электролите наблюдается несколько иная картина: УЗ обработка ОК до 15 мин не влияет на ее защитную эффективность, однако после 20 мин воздействия происходит повышение защитных свойств ингибитора коррозии в 2,5 – 4 раза (рис. 2).

В случае использования УЗК с термостатированием в течение первых 15 мин также происходит падение защитной эффективности ОК в условиях воздействия сернистого ангидрида приблизительно на 30 %, но при увеличении времени обработки до 25 мин эффективность ОК как ингибитора коррозии повышается в 1,4 раза. При погружении в электролит обработка ОК в течение 10 мин приводит к повышению ее защитных свойств в 2,0 – 2,2 раза, однако дальнейшее увеличение времени воздействия не оказывает влияния на эту характеристику (рис. 3).

Для уточнения изменений, происходящих с ОК при физических воздействиях, был проведен рефрактометрический анализ образцов ОК, который основан на измерении показателя преломления (рефракции)  $n$  вещества [9]. Известно, что 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.

Полученные результаты показали (рис. 4), что при обработке ОК без термостатирования происходит изменение структуры, влияющее на показатели преломления ОК, при этом максимум

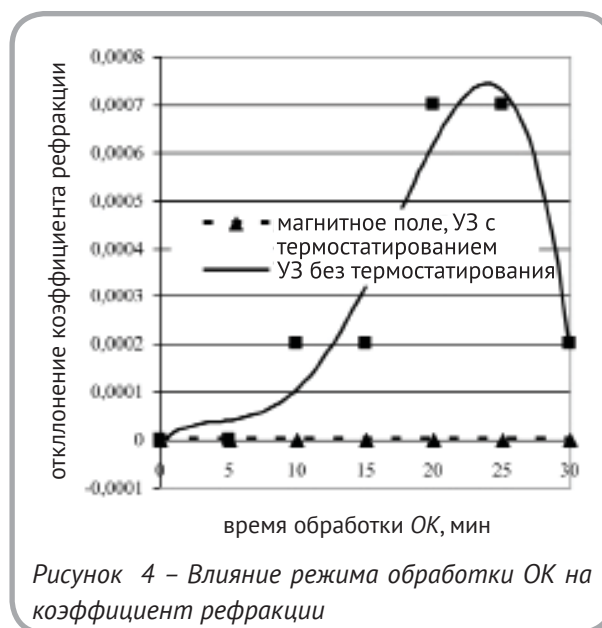


Рисунок 4 – Влияние режима обработки ОК на коэффициент рефракции

отклонения этого коэффициента наблюдается в интервале 20–25 мин. Именно в этом интервале зафиксировано максимальное изменение защитных свойств ОК (рис. 2). Следует отметить, что с помощью рефрактометрического анализа подобное явление при УЗК обработке ОК с термостатированием не обнаружено, хотя также зафиксировано существенное изменение защитной эффективности ОК (рис. 3).

При использовании смазочных материалов большое значение имеет адгезионное взаимодействие с твердыми поверхностями и их смачивание. Смачивание – это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с поверхностью твёрдого тела, которое характеризуется краевым углом смачивания. Результаты оценки влияния воздействия в течение 10 мин ультразвука и магнитного поля на ОК на краевой угол смачивания, представленные на рисунке 5, показали, что магнитное поле, в отличие от ультразвуковой обработки, практически не изменяет эту характеристику ОК, а наиболее заметные изменения смачивающей способности происходит при использовании УЗК с термостатированием.

Таким образом, сравнительный анализ полученных результатов свидетельствует, что более интенсивно защитные свойства ОК изменяются при ультразвуковой обработке в кавитационном режиме воздействия, чем при воздействии высокочастотного магнитного поля.

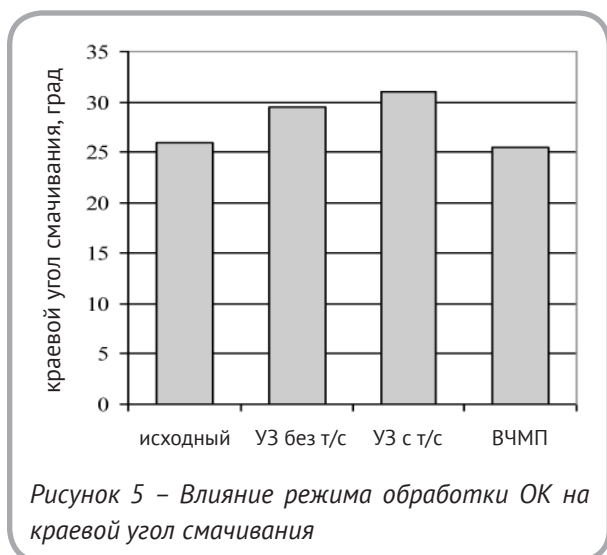


Рисунок 5 – Влияние режима обработки ОК на краевой угол смачивания

В работе [10] также отмечается, что в результате исследований влияния концентрации водных растворов поликарбоксилатных суперпластификаторов и продолжительности их высокочастотной магнитно-импульсной и акустической активации на реологические свойства

цементно-песчаных смесей и физико-механические свойства бетонов установлено, что наиболее эффективной является акустическая обработка растворов суперпластификаторов в кавитационном режиме воздействия.

Применение ультразвука [11] приводит к разрушению исходной коагуляционной структуры, а также позволяет воздействовать на дисперсную систему как в макрообъеме, так и на микроуровне, что дает возможность рассматривать кавитацию в качестве эффективного инструмента управления процессами, протекающими на границе раздела фаз.

Следует отметить, что отсутствие ясного физического понимания механизмов воздействия на свойства различных композиций как высокочастотного магнитного поля, так и кавитации не позволяет сделать однозначных выводов об эффективности того или иного воздействия и требует дальнейших систематических экспериментальных исследований.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Шехтер, Ю.Н., Крейн, С.Э., Тетерина, Л.Н. (1978), *Маслорастворимые поверхностно-активные вещества*, Москва, Химия, 1978, 304 с.
2. Шехтер, Ю.Н. (1979), *Рабоче-консервационные смазочные материалы*, Москва, Химия, 1979, 256 с.
3. Лиштван, И.И. (2002), Влияние физико-химических параметров на эффективность маслорастворимых ингибиторов коррозии, *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук*, 2002, № 1, С. 30–37.
4. Теляшев, И.Р. (2001), Влияние механоактивационной обработки на полидисперсное строение нефтяных остатков, *Нефтехимия и нефтепереработка*, 2001, вып. XXXIII, С. 122–123.

#### REFERENCES

1. Shehter, Ju.N., Krejn, S.Je., Teterina, L.N. (1978), *Maslorastvorimye poverhnostno-aktivnye veshhestva* [Oil-soluble synthetic surface active substances], Moscow, Himija, 1978, 304 pages.
2. Shehter, Ju.N. (1979), *Rabochе-konservacionnye smazochnye materialy* [Work-conserving lubricants], Moscow, Himija, 1979, 256 pages.
3. Lishtvan, I.I. (2002), The influence of physical and chemical parameters on the efficiency of oil-soluble inhibitors of corrosion [Vlijanie fiziko-himicheskikh parametrov na jeffektivnost' maslorastvorimyh ingibitorov korrozii], *News NAS of Belarus. Section chem. of sciences*, 2002, № 1, P. 30–37.

5. Нестеренко, А.И., Бердизов, Ю.С. (2008), Об использовании явления кавитации для крекинга углеводородов, *Химия и технология топлив и масел*, 2008, № 4, С. 41–43.
6. Пивоварова, Н.А., Унгер, Ф.Г., Туманян, Б.П. (2002), Влияние магнитного поля на парамагнитную активность нефтяных систем, *Химия и технология топлив и масел*, 2002, № 6, С. 30–32.
7. Ширяева, Р.Н., Кудашева, Ф.Х., Гимаев, Р.Н. (2008), Влияние на реологические свойства высоковязких нефтей неионогенных поверхностно-активных веществ и магнитного поля, *Химия и технология топлив и масел*, 2008, № 3, С. 31–33.
8. Дребенкова, И.В. (2010), Некоторые особенности изменения свойств олеиновой кислоты после ультразвуковой обработки, *Вестник Витебского государственного технологического университета*. Вып. 19, Витебск, 2010, С. 111–117.
9. Иоффе, Б.В. (1983), *Рефрактометрические методы химии*, Ленинград, Химия, 1983, 352 с.
10. Белоус, Н.Х. (2012), Влияние магнитной и акустической обработки растворов суперпластификаторов на свойства портландцементных бетонов, *Инженерно-физический журнал*, 2012, Т. 85, N 3, С. 460–467.
11. Круглицкий, Н.Н., Горovenko, Г.Г., Малюшевский, П.П. (1983), *Физико-химическая механика дисперсных систем в сильных импульсных полях*, Киев, Наук. думка, 1983, 192 с.
4. Teljashev, I.R. (2001), Influence of mechanical activation treatment on polydisperse structure of oil residues [Vlijanie mehanoaktivacionnoj obrabotki na polidispersnoe stroenie neftjanyh ostatkov], *Petrochemistry and refining*, 2001, ed. XXXIII, pp. 122–123.
5. Nesterenko, A.I., Berdizov, Ju.S. (2008), About the use of cavitation for cracking hydrocarbons [Ob ispol'zovanii javlenija kavitacii dlja krekinga uglevodorodov], *Chemistry and technology of fuels and oils*, 2008, № 4, pp. 41–43.
6. Pivovarova, N.A., Unger, F.G., Tumanjan, B.P. (2002), The influence of a H-field on paramagnetic activity of petroleum systems [Vlijanie magnitnogo polja na paramagnitnuju aktivnost' neftjanyh system], *Chemistry and technology of fuels and oils*, 2002, № 6, pp. 30–32.
7. Shirjaeva, R.N., Kudasheva, F.H., Gimaev, R.N. (2008), Influence on the rheological properties of high-viscosity oils, nonionic surfactants and H-fields [Vlijanie na reologicheskie svojstva vysokovjazkih neftej neionogennyh poverhnostno-aktivnyh veshhestv i magnitnogo polja] Ширяева, Р.Н., *Chemistry and technology of fuels and oils*, 2008, № 3, pp. 31–33.
8. Drebenkova, I.V. [and others]. (2010), Some features of change of the properties of oleinic acid after ultrasonic processing [Nekotorye osobennosti izmenenija svojstv oleinovej kisloty posle ul'trazvukovoj obrabotki], *Bulletin of the Vitebsk state technological University*. Ed. 19, Vitebsk, 2010, pp. 111–117.
9. Ioffe, B.V. (1983), *Refraktometricheskie metody himii*, [Refractometric methods of chemistry], Leningrad, Himija, 1983, 352 pages.
10. Belous, N.H. (2012), The influence of magnetic and acoustic processing of solutions of supersofteners on properties of Portland cement concrete [Vlijanie magnitnoj i akusticheskoj obrabotki rastvorov superplastifikatorov na svojstva portlandcementnyh betonov],

*Engineering-physical journal*, 2012, Т. 85, N 3,  
pp. 460– 467.

11. Kruglickij, N.N., Gorovenko, G.G.,  
Maljushevskij, P.P. (1983), *Fiziko-himicheskaja  
mehanika dispersnyh sistem v sil'nyh impul'snyh  
poljah* [Physical and chemical mechanics of  
disperse systems in high pulsed field], Kiev:  
Nauk. dumka, 1983, 192 pages. ill.

*Статья поступила в редакцию 13. 11. 2014 г.*