УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **111444** (13) **C2**

(51) МПК (2016.01)
C10N 30/12 (2006.01)
C10M 129/04 (2006.01)
C10M 141/02 (2006.01)
C10M 173/00
C23F 11/10 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **a 2015 03006**

(22) Дата подання заявки: **31.03.2015**

(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **25.04.2016**

(41) Публікація відомостей про заявку: **25.08.2015, Бюл.№ 16**

(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **25.04.2016, Бюл.№ 8**

(72) Винахідник(и):
Байсаров Леонід Володимирович (UA),
Головко Юрій Іванович (UA),
Семенюта Володимир Григорович (UA),
Хилько Світлана Леонидівна (UA),
Янжула Олексій Сергійович (UA)

(73) Власник(и):
ПРИВАТНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "ДОНЕЦЬКСТАЛЬ" - МЕТАЛУРГІЙНИЙ ЗАВОД",
вул. Івана Ткаченка, 122, м. Донецьк, 83062 (UA)

(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
EP 1102830 B1, 29.12.2004
RU 2092528 C1, 10.10.1997
RU 2397275 C2, 20.08.2010
RU 2119534 C1, 27.09.1998
RU 2151786 C1, 27.06.2000
RU 2052496 C1, 20.01.1996
CN 104120007 A, 29.10.2014
JPS 5821487 A, 08.02.1983

UA 111444 C2

(54) КОНЦЕНТРАТ ВОДОЕМУЛЬСІЙНОЇ ГІДРАВЛІЧНОЇ РІДИНИ

(57) Реферат:

Винахід стосується концентрату водоемульсійної гідравлічної рідини, призначеної для використання в гідросистемах, працюючих в пожежонебезпечних умовах, наприклад, в гідросистемах шахтних кріплень, металургійних цехах або в гідроустаткуванні інших виробництв, наприклад, який містить, мас. %: сіль етаноламіну і жирної кислоти з 10-20 атомами вуглецю - 0,5-6,0; жирний спирт із 15-18 атомами вуглецю - 0,5-2,7; олія індустріальна - 6,5-33,5; сульфонал - 0,37-2,8; поліетиленгліколь - 0,37-2,8; неонол - 0,37-2,8; етилендіамінтетраацетат натрію - 0,5-3,5; 2-меркаптобензотіазол марки "Каптакс" - 0,5-3,5; моноетаноламін - 0,5-2,7; нафтенат натрію - 0,5-12,5; суміш моноалкілових ефірів поліетиленгліколю марки "ОП-10" - 0,5-3,9; надлужний сульфонат кальцію - 0,5-6,0; сульфогумат натрію - 0,5-2,5; етиленгліколь - 0,5-6,1; воду - решта.

Рішення належить до області захисту від корозії, а саме: до концентратів водоемульсійних відравлічних рідин (ГРР), призначених для використання у вигляді 1-5%-ї емульсії в гідросистемах, працюючих в пожежонебезпечних умовах, наприклад, в гідросистемах шахтних кріплень, металургійних цехах або в гідроустаткуванні інших виробництв, наприклад, пресів.

ГРР виготовляють на місці застосування змішуванням 1-5 мас. % концентрату, який містить необхідні активні речовини, з відповідно до 99-95 мас. % води. Концентрати можуть містити як мастила синтетичні продукти або продукти на основі мінеральних олій. Для запобігання корозії надзвичайно дорогих гідравлічних пристроїв, які експлуатують в гірничій промисловості, використовують дуже великі об'єми ГРР. Тому останні повинні відповідати вимогам пожежної й екологічної безпеки, високій економічності та мати тривалий термін експлуатації, надійно захищати від корозії чорні та кольорові метали.

Відомий склад концентрату водоемульсійної ГРР, який включає природні або синтетичний мінеральні олії, емульгатори, антикорозійні добавки, солюбілізатори, консерванти, інгібітори корозії металів і продукти перетворення борної кислоти з первинними або третинними алканоламінами, етоксиловані або пропоксиловані жирні кислоти або алканоламіди жирних кислот, складні ефіри фосфорної кислоти, триазоли тіадіазолів окремо або в комбінації (див. пат. ЕР № 1102830 В1. Смешивающийся с водой концентрат смазочно-охлаждающей жидкости. МПК: C10M 101/02; C10M 105/32; C10M 107/08; C10M 107/34, конвенційний пріоритет DE 19833894 AI, від 28.07.1998, опубліковано 29.12.2004). На основі відомого складу концентрату отримують ГРР, значення pH якої близьке до нейтрального.

Проте використання ГРР на основі відомого концентрату призводить до поступового ржавіння металевих частин, які оброблялися нею. Недостатня антикорозійна активність відомого концентрату може бути пов'язана з заниженими значеннями pH робочого розчину ГРР (близькими до нейтральних), а також недостатньою компенсованістю суміші компонентів відносно антикорозійних механізмів їхньої дії.

Відомий концентрат водоемульсійної ГРР (див. пат. РФ №2092528, МПК: C10M 173/00, C10M 173/00, C10M 125/14. Концентрат водоэмульсионной гидравлической жидкости. - Заявлено 18.08.1995, опубліковано 10.10.1997), який містить (мас. %) триетаноламін (1,0-1,3), сульфонат натрію (4,0-12,0), поліоксіетилований алкілфенол (1,5-2,5), лужну сіль нафтенових кислот та/або талової олії (5,0-12,0), триетаноламінову сіль нафтенових кислот та/або талової олії (2,5-5,0), воду (1,0-3,5) й екстракт фенольного очищення малов'язких дистилятів (до 100).

Недоліком відомого концентрату є недостатня колоїдна стабільність ГРР (є виділення на поверхні рідини плівки олійної фази при витримці емульсії при температурі 25 °С впродовж 24 годин), а також відсутність антикорозійних властивостей рідини щодо кольорових металів (цинк, мідь).

Найближчим за сукупністю істотних ознак до винаходу, що заявляється, є концентрат водоемульсійної ГРР (див. пат. РФ №2397275. Антикоррозионное средство для функциональных жидкостей, смешиваемый с водой концентрат и его применение. МПК: C23F 11/14, C10M 173/00, C10M 133/16, C10M 129/04, C10M 129/38, C10N 30/12, конвенційний пріоритет ЕР 04024857.7 від 19.10.2004, опубліковано 20.08.2010), який включає (мас. %) природну або синтетичну мінеральну олію (3-70), біоциди, (0,5-3), фунгіциди (0,5-3), комплексоутворювач - етилендіамінтетраоцтову кислоту або її лужні (ЕДТА) або амонійні соли (0,5-5), інгібітори важких металів - бензотриазол, та/або толуїлтриазол (0,05-1,5), емульгатори - олеоїлсаркозид та/або етоксилований олеїловий ефір карбонової кислоти (1-5), диспергатори - солі акрилового полімеру (0,2-5), антиспінювач - силоксанову сполуку (0,05-1), антикорозійний засіб - алканоламід жирної кислоти на основі насичених або ненасичених жирних кислот з 10-20 атомами вуглецю (C_{10}-C_{20}) (2-20), спирт з 2-14 атомами вуглецю (C_2-C_{14}) (1-8), ароматичну монокарбонову кислоту або аліфатичну дикарбонову кислоту з 10-12 атомами вуглецю (C_{10-12}) (1-8) та воду (1-20). Концентрат застосовують для приготування ГРР, змішуючи 1-20 мас. % його з 80-99 мас. % води.

Недоліками відомого аналога - найближчого до концентрату, що заявляється, є недостатня корозійна стійкість отриманої на його основі водоемульсійної ГРР до сталі та кольорових металів, зокрема, до цинку та його сплавів, дуже обмежений термін експлуатації через колоїдну нестабільність, а також низька економічність.

Задача цього винаходу полягає в тому, щоб створити концентрат водоемульсійної ГРР такого складу, при введенні якого в ГРР вдасться поліпшити експлуатаційні характеристики: подовжити термін експлуатації ГРР, підвищивши колоїдну стабільність концентрату заявленого складу, забезпечити збереження колоїдної стабільності при високих швидкостях деформації потоку ГРР (до 1312 $с^{-1}$), антикорозійні властивості таких рідин відносно сталі та кольорових металів, зокрема, цинку та його сплавів, а також його економічність.

Поставлена задача вирішується тим, що концентрат водоемульсійної ГРР, який містить похідне жирної кислоти з C_{10}-C_{20}, жирний багатоатомний спирт, синтетичну мінеральну олію, емульгатори, ЕДТА та воду, як похідне жирної кислоти з C_{10}-C_{20} містить сіль етаноламіну та цієї кислоти, як жирний спирт містить спирт із 15-18 атомами вуглецю (C_{15}-C_{18}), як синтетичну мінеральну олію - олію індустріальну, як емульгатори - узяті в рівних частинах сульфонол, поліетиленгліколь і неонол, а також додатково 2-меркаптобензотіазол марки "Каптакс", моноетаноламін, нафтенат натрію, суміш моноалкілових ефірів поліетиленгліколю марки "ОП-10", надлужний сульфонат кальцію, сульфогумат натрію, етиленгліколь при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

сіль етанол аміну та жирної кислоти з C_{10}-C_{20}	0,5-6,0
жирний спирт з C_{15}-C_{18}	0,5-2,7
олія індустріальна	6,5-33,5
сульфонол	0,37-2,8
поліетиленгліколь	0,37-2,8
неонол	0,37-2,8
ЕДТА	0,5-3,5
2-меркаптобензотіазол марки "Каптакс"	0,5-3,5
моноетаноламін	0,5-2,7
нафтенат натрію	0,5-12,5
суміш моноалкілових ефірів поліетиленгліколю марки "ОП-10"	0,5-3,9
надлужний сульфонат кальцію	0,5-6,0
сульфогумат натрію	0,5-2,5
етилгліколь	0,5-6,1
вода	решта.

Ще однією відмінністю концентрату водоемульсійний ГРР є те, що для солі етаноламіну та жирної кислоти з C_{10}-C_{20} вибирають етаноламін з ряду: моноетаноламін, діетаноламін, триетаноламін, а жирну кислоту з ряду: алкілбензолсульфокислота, насичена карбонова кислота, ненасичена карбонова кислота.

Між сукупністю ознак винаходу та технічним результатом, що досягається, існує причинно-наслідковий зв'язок.

Основною вимогою до концентратів водоемульсійних ГРР на основі емульсій і мікроемульсій є їхня колоїдна стабільність, тобто здатність колоїдної системи протистояти агрегації часток або збільшенню розміру крапель мінеральної олії у водному середовищі. Для запобігання агрегації в системі "олія-вода" використовують поверхнево-активні речовини (ПАР), які виконують роль емульгаторів і стабілізаторів емульсії.

Для утворення мікроемульсії в системі "олія-вода" згідно з винаходом використовують суміш ПАР, причому з різною хімічною структурою. Це пов'язано з тим, що склад мінеральних олій неоднорідний і включає вуглеводні різних класів: 40-60 % парафінових або аліфатичних вуглеводнів, 30-50 % нафтенових вуглеводнів, 5-20 % ароматичних вуглеводнів та до 1 % олефінів (див. ГОСТ 17479.4-87. Масла индустриальные. Классификация и обозначения).

Тому для стабілізації мінеральних олій згідно з винаходом використовують суміш ПАР, що містить аліфатичні (парафінові), нафтенові, ароматичні й олефінові фрагменти в структурі їхніх молекул. Високі концентрації ПАР (емульгаторів і стабілізаторів) є позитивним моментом в механізмі отримання субмікронних емульсій і мікроемульсій. Проте при оптимізації складу враховували також і економічний чинник при отриманні концентрату у вигляді емульсії, оскільки вартість ГРР, в основному, визначається ціною ПАР.

Дослідним шляхом був підібраний оптимальний склад концентрату, який є колоїдностабільною прямою тонкодисперсною мікроемульсією ("олія-вода"), придатний для високонавантажених систем, наприклад, ГРР для шахтних кріплень.

Мінеральна олія, що використовується для створення мікроемульсії, - індустріальна (див. ГОСТ 17479.4-87) - належить до групи алкілнафтенових нафтових олій малої та середньої в'язкості (5-50 мм^2/с при 50 °С), переважно високо очищених мінеральних олій дистилятів малої в'язкості (5-20 мм^2/с при 50 °С).

Згідно із винаходом, що заявляється, запропоновано склад мікроемульсійної або субмікронної емульсійної композиції "олія-вода", який включає набір багатофункціональних

хімічних добавок. Функції вживаних хімічних добавок: емульгатори (застосовують для зниження поверхневого натягу між фазами олії та води); стабілізатори емульсії; інгібітори корозії; бактерициди та фунгіциди; речовини, що збільшують працездатність системи у водах з підвищеною жорсткістю та кислотністю; речовини, що чинять змащувальну дію; визначають широкий температурний діапазон роботи гідравлічної рідини та ін.

Пропоновані хімічні добавки у складі композиції виконують одночасно по декілька перерахованих функцій.

Як основні ПАР при отриманні мікроемульсії використали солі жирних кислот і солі сульфокислот. При цьому сульфонол, надлужний сульфонат кальцію є похідними аліфатичних (парафінових) вуглеводнів, нафтенат натрію - похідне нафтенових вуглеводнів, в кислотній складовій солі етаноламіну (моно-, ді-, триетаноламіну) і жирної кислоти з C_{10}-C_{20} використовують алкілбензолсульфокислоту, або насичену карбонову кислоту, або ненасичену карбонову кислоту. Сульфогумат натрію - це похідне ароматичних вуглеводнів.

Використали також багатофункціональні допоміжні ПАР, які виконують додаткові функції: змочувальні, емульгуючі та стабілізуючі речовини. Це суміш моноалкілових ефірів поліетиленгліколю марки "ОП-10", поліетиленгліколь, неонол, сульфонол і жирний спирт з C_{15-18}. Ці речовини потрібні для зниження поверхневого натягу між олійною та водною фазами, утворення міцел складного складу і додаткової стабілізації поверхневого шару «олія-вода» при отриманні мікроемульсії.

Вибраний склад суміші ПАР припускає можливість повної стабілізації мінеральної олії, оскільки включає усі необхідні хімічні інгредієнти, які мають фрагменти молекулярної структури, подібні до структурних складових мінеральної олії.

Кількість кожного інгредієнта із суміші ПАР була підібрана дослідним шляхом за рахунок оптимізації складу композиції мікроемульсії. Головним критерієм підбору кількісного складу мікроемульсії була колоїдна стабільність. Оптимальне співвідношення суміші усіх ПАР й індустріальної олії 6,5-33,5 до 4,1-42,0 мас.% відповідно.

Композиція, що заявляється, містить як стабілізатор емульсії сульфогумат натрію - похідне гумінових речовин, в структурі макромолекул яких міститься велика кількість ароматичних фрагментів. Сульфогумат натрію виконує функцію стабілізатора ароматичної складової мінеральної олії і не описаний в такій якості в патентній і технічній літературі.

Загальним для відомого (найближчого аналога) і винаходу, що заявляється, є використання у складі концентрату водоемульсійної ГРР похідного жирної кислоти із C_{10}-C_{20} і жирного багатоатомного спирту. Відмінністю винаходу, що заявляється, від відомого є те, що склад концентрату водоемульсійної ГРР як похідне жирної кислоти із C_{10}-C_{20} містить сіль етаноламіну та цієї кислоти, а не амід.

Завдяки заміні етаноламіду жирної кислоти на сіль жирної кислоти й етаноламіну у складі концентрату водоемульсійної ГРР, що заявляється, підвищується його економічність, оскільки методи отримання перших (етаноламідів) складні й енерговитратні: наприклад, при нагріванні реагентів до 155-165 °С і тривалому перемішуванні (2-4 години). Але при цьому реакція ще й не йде до кінця, а утворюється суміш продуктів реакції та вихідних речовин, які потрібно додатково розділяти (Токунов В.И., Хейфец И.Б. Гидрофобно-эмульсионные буровые растворы. М.: Недра, 1983. 167 с). Інший метод полягає в азеотропному відгоні води у присутності кислотного каталізатора при температурі 100 °С і перемішуванні впродовж 2-3 годин (Яновский В.А., Чуркин Р.А., Андропов М.О., Косова Н.И. Синтез и исследование свойств эмульгаторов обратных эмульсий на основе производных кислот талового масла и этаноламинов // Вестник Томского университета. - 2013. - № 370. - С. 194-9).

Солі ж жирних кислот й етаноламінів отримують простим змішуванням в еквімолярних співвідношеннях без нагрівання при перемішуванні впродовж 10-20 хвилин при швидкості обертання ротора мішалки 200-300 об./хв.

Окрім підвищення економічності концентрату, застосування солей жирних кислот й етаноламінів замість етаноламідів дозволяє подовжити термін експлуатації водоемульсійної ГРР із концентратом заявленого складу із-за відмінності у виконуваних ними функціях. Так, етаноламіди жирних кислот є неіоногенними ПАР і застосовуються для отримання та стабілізації зворотних емульсій ("вода в олії") (див. ВК: MicroEmulsions Theory and Practice, Prince, Leon (ed) pp.33-50, Academic Press, NY, USA, 1977). А солі жирних кислот і етаноламінів є аніонними ПАР і проявляють емульгуючі та стабілізуючі властивості при отриманні прямих емульсій ("олія у воді"), тобто саме склад концентрату, що заявляється, повинен сприяти стабілізації ГРР для шахтних кріплень, яка є прямою емульсією.

Іншою відмінністю винаходу, що заявляється, є те, що як жирний багатоатомний спирт замість спирту із ряду C_2-C_4 (відомий концентрат - найближчий аналог) застосовують спирт із

ряду C_{15}-C_{18}. Спирти містять групу -ОН, яка завдяки своїй реакційній здатності проявляє інгібувальну дію концентрату. Введення спирту із C_{15}-C_{18} сприяє підвищенню антикорозійних властивостей концентрату, а також підвищує його економічність. Вищі жирні спирти C_{15}-C_{18} (внаслідок своїх фізико-хімічних властивостей: нерозчинність у воді, змащувальні властивості, депресія випару води) у складі композиції посилюють змащувальні властивості концентрату по відношенню до металоконструкцій, що зменшує здатність водоемульсійної ГРР до корозійної дії. Проте нижчі спирти з C_2-C_5 - рідини, що не мають змащувальних властивостей. Спирти із C_6-C_{10} - важко синтезувати і вони високовартісні. Спирти з C_{19} і більше малодоступні і високовартісні для великотоннажних виробництв. Крім того, вони погано розчиняються в оліях, присутніх у складі концентрату, тобто для їхнього розчинення вимагаються додаткові витрати енергії (тривале нагрівання при високій температурі), що знижує економічність концентрату. Дослідним шляхом доведено, що саме жирні спирти з C_{15}-C_{18} є оптимальними для вирішення задач винаходу.

Загальним для відомого (найближчого аналога) і винаходу, що заявляється, є використання у складі концентрату водоемульсійної ГРР ЕДТА для зниження жорсткості води та підтримки необхідного pH розчину. Відмінністю винаходу, що заявляється, від відомого є те, що до складу концентрату водоемульсійної ГРР введено етиленгліколь - антифриз. Його введено для розширення температурного діапазону застосування концентрату водоемульсійної ГРР.

Водні розчини етиленгліколю замерзають при температурі нижче 0 °С, а киплять при температурі вище 100 °С. Оптимальну кількість обох присадок підбирали дослідним шляхом.

До недоліків відомого концентрату належить те, що він ефективний тільки в умовах атмосферної дії та витримує тест на щілинну корозію відповідно до DSK Norm N 762 830 (робочу рідину витримують в колбі зі сталевим циліндром в статичних умовах впродовж 21 дня в повітряній атмосфері при вологості повітря 95% та температурі 35 °С).

Оскільки ГРР призначені для роботи в гідросистемах шахтних кріплень, що припускає їхню безпосередню обмивальну дію на металоконструкції, що складають шахтне кріплення, то потрібна оцінка антикорозійної дії концентрату водоемульсійної ГРР в тяжчих умовах, ніж щілинна корозія. Необхідні випробування мають бути пов'язані зі знаходженням зразків металів в ГРР впродовж не менше 30 днів (стільки часу ГРР знаходиться в експлуатації в шахтному кріпленні), у тому числі при підвищених температурах (в умовах шахти).

Крім того, потрібна оцінка антикорозійної дії ГРР на цинк і цинковмісні сплави (наприклад, латунь), а не тільки сталі та бронзи. Для подання ГРР від насосної станції до очисного забою застосовуються оцинковані труби, а у складі шахтного кріплення є цинковмісні елементи, сполучені зі сталевими елементами конструкції.

Як показали випробування в умовах, близьких до виробничих, відомий концентрат водоемульсійної ГРР для захисту шахтних конструкцій має недостатню корозійну стійкість до сталі та кольорових металів (зокрема, до цинку та його сплавів), дуже обмежений термін експлуатації, низьку економічність.

На думку авторів винаходу, що заявляється, причиною вказаних недоліків відомого концентрату водоемульсійної ГРР є його склад, що недостатньо компенсується по механізму антикорозійної дії, оскільки як інгібуючі корозію компонентів містить тільки азотовмісні інгредієнти з одним механізмом інгібувальної дії. Інгібувальний ефект такого складу інгібіторів є неповним, оскільки не усі механізми корозії блокуються.

Заявлений концентрат водоемульсійної ГРР складається із суміші компонентів, яка містить інгредієнти з різним механізмом інгібуючої дії: азотовмісні, сірковмісні, гідроксиловмісні, надлужний компонент, гумінову сіль. Завдяки цьому при експлуатації водоемульсійної ГРР для шахтних кріплень на основі багатокомпонентного концентрату, що заявляється, відбувається блокування усіх механізмів реакцій корозії сталі та кольорових металів.

Так, концентрат, що заявляється, додатково містить антикорозійні складові: 2-меркаптобензотіазол марки "Каптакс", моноетаноламін, нафтенат натрію, суміш моноалкілових ефірів поліетиленгліколю марки "ОП-10", надлужний сульфонат кальцію та сульфогумат натрію.

2-меркаптобензотіазол марки "Каптакс" є сірко- та азотовмісною сполукою, розчинною в лужних водних розчинах, яка пригнічує корозію сталі та кольорових металів, руйнуючи гідроперекиси, що утворюються в середовищі робочої рідини при окисленні. Ефект антикорозійної дії "Каптаксу" пов'язаний з його здатністю змінювати валентність сірки в реакціях окислення та, тим самим, захищати сталь і кольорові метали від корозії (окислення).

Похідні етаноламінів, а також солі етаноламінів і жирних кислот відносяться до групи тих речовин, що пригнічують корозію азото- і гідроксиловмісних сполук, схема інгібування яких відрізняється від "Каптаксу" та пов'язана з їхньою здатністю гальмувати процеси окислення

металу за рахунок участі в реакціях окислення атомів водню в гідроксильних (-OH) і аміногрупах (- NHR).

Інгібувальний щодо корозії металів ефект сульфонатів кальцію полягає в тому, що олієрозчинні інгібітори не утворюють дисоціюючих іонних розчинів у воді. Такі сполуки мають інший механізм дії та захищають чорні і будь-які кольорові метали від корозії за рахунок особливостей адсорбції сульфонатів на поверхні металу. Надлишок гідроксиду кальцію в надлужних сульфонатах кальцію обумовлює лужну реакцію середовища (pH) робочої рідини.

Нафтенат натрію добре розчинний у воді, а водні розчини його мають високі поверхнево-активні, миючі та бактерицидні властивості, збільшуючи цим антикорозійні якості концентрату.

Сульфогумати натрію є водорозчинною модифікованою (сульфованою) формою нативних гумінових кислот. Глибоке хімічне модифікування природних сполук дозволяє долати нестехіометричність їхньої будови за рахунок усереднювання складу. При цьому можливе отримання сполуки з прогнозованими властивостями (див. пат. України №5583, МПК: C10L 1/32, опубл. 15.03.2005, бюл. №3). Використання сульфогуматів натрію як речовин, що пригнічують корозію металів, не описане в літературі.

Похідні гумінових речовин відносяться до природних речовин поліфенольної природи, які здатні гальмувати процеси окислення за рахунок участі в реакціях окислення атомів водню їхніх фенольних гідроксильних груп (-OH) (Ефимова И.В., Хилько С.Л., Смирнова О.В. и др. Химия твердого топлива. - 2011. - № 6. - С. 3-7). Наявність сульфогруп ($-SO_3^-$) в модифікованих гуматах здатна посилювати антикорозійні властивості нативних (немодифікованих) зразків.

Між антиоксидантною активністю речовин і їхньою антикорозійною дією є взаємозв'язок. Сульфогумати натрію, які входять до складу композиції концентрату водоемульсійної ГРР, що заявляється, є сполуками з інгібувальною дією, яка пролонгується за рахунок великої кількості гідроксильних (-OH) і сульфогруп ($-SO_3^-$) у структурі їхніх макромолекул, що забезпечують збільшення тривалості й ефективності антиоксидантної й антикорозійної дії композиції.

Випробування показали, що введення сульфогумату натрію до складу концентрату збільшує антикорозійну стійкість водоемульсійної ГРР на його основі по відношенню до цинку і його сплавів, а також вагомо подовжує термін експлуатації ГРР. Причина цих ефектів невідома.

Суміш моноалкілових ефірів поліетиленгліколю марки "ОП-10" проявляє властивості неіоногенних ПАР і відноситься до сполук, що важко окислюються. Цим пояснюється вибір "ОП-10" як інгредієнта концентрату водоемульсійних ГРР з антикорозійними властивостями.

Застосування кожного з перерахованих ПАР (окрім сульфогумату натрію) окремо або в складах концентратів водоемульсійних ГРР відомо. Проте композиція концентрату, що заявляється та складається із суміші компонентів з різним механізмом дії, в літературі не описана.

В результаті експлуатаційних випробувань в умовах, близьких до виробничих, складу концентрату водоемульсійної ГРР, що заявляється, несподіваним виявився той факт, що з комбінацією різних, самих по собі відомих, присадок, а також новою, невідомою в цій якості, присадки - сульфогумату натрію - вдається поліпшити антикорозійні характеристики ГРР для шахтних кріплень в несподівано сильному ступені, причому вдається повністю запобігти корозії сталі та кольорових металів, зокрема, цинку та його сплавів, а також збільшив термін її експлуатації й економічність.

Можливо, існує механізм потенціювання дії кожного окремого компонента в суміші при її експлуатації в промислових умовах (висока температура та вологість, наприклад). Використання композиції концентрату, що заявляється, без сульфогумату натрію погіршує також і колоїдну стабільність водоемульсійної ГРР.

Композицію концентрату водоемульсійної ГРР, що заявляється, готують таким чином. У ємності з механічною мішалкою і нагрівом змішують воду та суміш моноалкілових ефірів поліетиленгліколю марки "ОП-10", нагрівають до температури 40-100 °С при механічному перемішуванні інгредієнтів впродовж 10-60 хвилин до досягнення гомогенності. У іншій ємності змішують усі інші компоненти з рецептури концентрату. Суміш нагрівають до температури 40-100 °С при механічному перемішуванні інгредієнтів впродовж 10-60 хвилин до досягнення гомогенності.

Приготовану першу суміш додають до другої, при температурі 40-100 °С перемішують компоненти системи в інтенсивному турбулентному режимі, який досягається при швидкості перемішування 1500-3000 об./хв. впродовж 10-60 хвилин до досягнення гомогенності. Потім суміш перемішують механічною мішалкою в інтенсивнішому режимі при швидкості 4500-7000 об./хв. і температурі 40-100 °С впродовж 5-20 хвилин, коли одержують макроемульсію із середнім розміром часток олії у воді від 1 до 3-5 мкм.

Отриману макроемульсію пропускають через апарат-емульгатор роторно-статорного типу (колоїдний млин), де утворюється мікроемульсія із середнім розміром часток менше 0,1 мкм. Для отримання готової до експлуатації ГРР концентрат розводять водопровідною водою до концентрації 1-5%.

Для приготування концентрату водоемульсійної ГРР використовують хімікати, які виробляють хімічні підприємства: 2-меркаптобензотіазол марки "Каптакс" (ГОСТ 739-41) - ООО "ВитаХим", РФ; моноетаноламін (ТУ 2423-159-00203335-2004) та етиленгліколь (ГОСТ 19710-83) ОАО "Казаньоргсинтез", РФ; жирні спирти ряду C_{15}-C_{18} (ГОСТ 13937-86) - ООО "ЗАВОД СИНТАНОЛОВ", РФ; нафтенат натрію (ТУ0258-001-10105154-97) -ООО "НПКФ Югэконафт", РФ; суміш моноалкілових ефірів поліетиленгліколю марки "ОП-10" (ГОСТ 8433-81) - ООО "ХимСтрой", РФ; олія індустріальна (ГОСТ 17479.4-87) - "Роснефть", РФ; сульфонол (ТУ 2481-135-02510508-2007) та поліетиленгліколь (ТУ 2483-167-05757587-2000) -ООО "ЭКОС-ИНВЕСТ", РФ; неонол (ТУ 2483-077-05766801-98) ООО "Инкормет", РФ; ЕДТА - (марки "ч") BASF, ФРН.

Сульфогумат натрію отримують за відомою методикою простим економічним способом (див. пат. України № 5583, МПК7: C10L1/32, опубл. 15.03.2005, бюл.№3).

Надлужний сульфонат кальцію отримують змішуванням алкілбензолсульфокислоти та гідроокису кальцію, узятому в надлишку. Використовують переважно алкілбензолсульфокислоти, де радикал алкіл має C_{11}-C_{13}(н-луж. C_{11}; н-луж. C_{12}; н-луж. C_{13}).

Сіль етаноламіну (моноетаноламіну, діетаноламіну, триетаноламіну) та жирної кислоти (алкілбензолсульфокислоти, насиченої карбонової кислоти, ненасиченої карбонової кислоти) із C_{10}-C_{20} отримують простим змішуванням вихідних речовин в еквімолекулярному співвідношенні без нагрівання при перемішуванні впродовж 10-20 хвилин при швидкості обертання ротора мішалки 200-300 об./хв. Використовують одну із наступних солей:

- діетаноламонію децилбензолсульфонат ($C_{10}H_{21}C_6H_4SO_3^-{}^+NH_2(CH_2CH_2OH)_2$) (сіль C_{10});
- моноетаноламонію ундецилбензолсульфонат ($C_{11}H_{23}C_6H_4SO_3^-$ $NH_3CH_2CH_2OH$);
- триетаноламонію додецилбензолсульфонат ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-$ $^+NH(CH_2CH_2OH)_3$) (сіль C_{12});
- моноетаноламонію миристат ($C_{13}H_{27}COO^-$ $^+NH_3CH_2CH_2OH$) (сіль C_{13});
- діетаноламонію тетрадеканоат ($C_{14}H_{29}COO^-$ $^+NH_2(CH_2CH_2OH)_2$);
- триетаноламонію пентадецилбензолсульфонат ($C_{15}H_{31}C_6H_4SO_3^-$ $^+NH(CH_2CH_2OH)_3$);
- діетаноламонію пальмітат ($C_{16}H_{33}COO^-$ $^+NH_2(CH_2CH_2OH)_2$);
- моноетаноламонію олеат ($C_{17}H_{33}COO^-$ $^+NH_3CH_2CH_2OH$) (сіль C_{17});
- діетаноламонію лінолеат ($C_{17}H_{31}COO^-$ $^+NH_2(CH_2CH_2OH)_2$);
- моноетаноламонію октадецилбензолсульфонат ($C_{18}H_{37}C_6H_4SO_3^-$ $NH_3CH_2CH_2OH$);
- діетаноламонію нонадецилбензолсульфонат ($C_{19}H_{39}C_6H_4SO_3^-$ $^+NH_2(CH_2CH_2OH)_2$);

триетаноламонію ейкозаноат ($C_{20}H_{41}COO^-$ $^+NH(CH_2CH_2OH)_3$) (сіль C_{20})·

Як жирний спирт із C_{15}-C_{18} використовують один з наступних: пентадециловий $C_{15}H_{31}OH$ (спирт C_{15}), гексадециловий $C_{16}H_{33}OH$ (спирт C_{16}), гептадециловий $C_{17}H_{35}OH$, октадециловий $C_{18}H_{37}OH$) (спирт C_{18}).

Антикорозійні характеристики концентрату водоемульсійної ГРР, призначеної для захисту металевих конструкцій шахтних кріплень, оцінювали відповідно до вимог ГОСТ 19199-73 «Масла смазочные. Метод определения антикоррозионных свойств» в апараті для визначення антикорозійних властивостей мастильних олій.

Зразки металевих пластинок витримували в ГРР, які містили композиції концентрату, що заявляється, при температурі (60±1) °С при безперервному перемішуванні механічною мішалкою, що обертається зі швидкістю 1000±50 об./хв., впродовж 4 годин, та потім, додатково з подальшою витримкою їх в емульсійному середовищі при кімнатній температурі (20-25 °С) впродовж 30 діб.

Для експериментальної перевірки композиції, що заявляється, було приготовано 7 складів концентрату:

приклад № 1 - склад концентрату за відомим найближчим аналогом (пат. РФ №2397275);

приклад № 2 - склад концентрату, що заявляється, з кількісним вмістом інгредієнтів, що відповідає заявленій мінімальній межі; містить сіль C_{12}, спирт C_{15}, н-луж. C_{11};

приклад № 3 - склад концентрату, що заявляється, з кількісним вмістом інгредієнтів, що відповідає заявленій максимальній межі; містить сіль C_{17}, спирт C_{16}, н-луж. C_{12};

приклад № 4 - склад концентрату, що заявляється, із заявленими середніми кількісними значеннями вмісту інгредієнтів; містить сіль C_{10}, спирт C_{18}, н-луж. C_{13};

приклад № 5 - склад концентрату, що відповідає складу за прикладом № 4, але без сульфогумату натрію;

приклад № 6 - склад концентрату, що відповідає тому, що заявляється, але зі значеннями кількісного вмісту інгредієнтів нижче заявленої мінімальної межі; містить сіль C_{12}, спирт C_{15}, н-луж. C_{11};

приклад № 7 - склад концентрату, що відповідає тому, що заявляється, але зі значеннями кількісного вмісту інгредієнтів вище заявленої максимальної межі; містить сіль C_{17}, спирт C_{16}, н-луж. C_{12}.

Потім для отримання готової до експлуатації ГРР концентрати за прикладами №№ 1-7 розводили водою до 2 %. Результати випробувань згідно із ГОСТ 19199-73 занесені до табл. 1.

Таблиця 1

Порівняння ступеня корозії заявлених композицій концентрату водоемульсійної ГРР і відомої в результаті випробувань згідно із ГОСТ 19199-73, а також терміну їхньої експлуатації в умовах шахти

№	Вміст інгредієнтів концентрату ГРР	Ступінь корозії				Термін експлуатації, дні
		Сталь	Латунь	Мідь	Цинк	
1	відомий	сліди	помірний	сліди	помірний	20
2	мінімальний	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	30
3	максимальний	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	30
4	середній	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	30
5	середній, без сульфогумату	сліди	помірний	сліди	помірний	23
6	нижчий мінімального	сліди	сліди	сліди	сліди	29
7	вищий максимального	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	28

Як випливає з табл. 1, композиція концентрату, яка заявляється, проявляє високі антикорозійні властивості щодо сталі, латуні, міді та цинку в жорстких умовах проведення випробувань (приклади №№ 2-4).

Як показує приклад № 5, відсутність у складі концентрату, що заявляється, сульфогумату натрію погіршує антикорозійні властивості його, особливо щодо цинку та його сплаву - латуні, а також зменшує термін експлуатації ГРР, що свідчить про несподіваний позитивний вплив цього інгредієнта.

Результати випробувань композицій за прикладами № 6 і № 7 в табл. 1 свідчать про правильність вибору кількісного співвідношення інгредієнтів в композиції концентрату. Так, склад концентрату зі значеннями кількісного вмісту інгредієнтів нижче заявленої мінімальної межі (приклад № 6) не відповідає антикорозійним вимогам до концентратів, термін експлуатації його також коротший за потрібний.

Склад концентрату зі значеннями кількісного вмісту інгредієнтів вище заявленої максимальної межі (приклад № 7) відповідає антикорозійним вимогам до концентратів, проте термін експлуатації його коротший за необхідний технологічний. Та й підвищення вмісту інгредієнтів вище заявленої максимальної межі призводить до нераціональної витрати компонентів і, як наслідок, до дорожчання ГРР, тим паче, що характеристики вже не покращуються.

Таблиця 2

Порівняння колоїдної стабільності заявленої композиції концентрату та водоемульсійної ГРР і відомої при випробуваннях згідно з ГОСТ 6243-75.

Концентрат, ГРР	Колоїдна стабільність			
	30 діб, 25-30 °С в статичних умовах	10 год., 60-80 °С в статичних умовах	Центрифугування 30 хв., 15000 об./хв., 25-30 °С	60 хв. при швидкості деформації потоку рідини $\varepsilon' = 1312\ с^{-1}$, 25-30 °С
концентрат, склад №1	5 % розшарування емульсії	7 % розшарування емульсії	10 % розшарування емульсії	15 % розшарування емульсії
концентрат, склад № 4	Немає розшарування	Немає розшарування	Немає розшарування	Немає розшарування
2% розчин концентрату склад № 4	Немає розшарування	Немає розшарування	Немає розшарування	Немає розшарування
концентрат, склад № 5	Немає розшарування	Немає розшарування	3 % розшарування емульсії	3 % розшарування емульсії
2% розчин концентрату склад № 5	Немає розшарування	3 % розшарування емульсії	5 % розшарування емульсії	5 % розшарування емульсії

Колоїдну стабільність емульсій відомого концентрату, а також того, що заявляється, визначали згідно із ГОСТ 6243-75 (Эмульсолы и пасты. Методы испытаний. п. 3. Метод определения стабильности эмульсии). Результати випробувань занесли до табл. 2. Згідно із даними табл. 2, композиція концентрату, що заявляється (мікроемульсія), та ГРР на його основі (склади № 4 і № 5) залишається стабільною (немає ознак розшарування) у вибраних динамічних умовах на відміну від відомого концентрату (склад №1).

Концентрат водоемульсійної ГРР, що заявляється, має підвищену статичну колоїдну стабільність, зберігає стабільність і при високих швидкостях деформації потоку ГРР (до 1312 $с^{-1}$), покращує антикорозійні властивості ГРР щодо сталі та кольорових металів, зокрема цинку та його сплавів, має високу економічність.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Концентрат водоемульсійної гідравлічної рідини, що містить похідне жирної кислоти з 10-20 атомами вуглецю, жирний багатоатомний спирт, синтетичну мінеральну олію, емульгатори, етилендіамінтетраацетат натрію та воду, який **відрізняється** тим, що як похідне жирної кислоти з 10-20 атомами вуглецю він містить сіль етаноламіну та цієї кислоти, як жирний спирт містить спирт із 15-18 атомами вуглецю, як синтетичну мінеральну олію - олію індустріальну, як емульгатори - узяті в рівних частинах сульфонол, поліетиленгліколь і неонол, а також додатково 2-меркаптобензотіазол марки "Каптакс", моноетаноламін, нафтенат натрію, суміш моноалканових ефірів поліетиленгліколю марки "ОП-10", надлужний сульфонат кальцію, сульфогумат натрію, етиленгліколь при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

сіль етаноламіну та жирної кислоти з 10-20 атомами вуглецю	0,5-6,0
жирний спирт із 15-18 атомами вуглецю	0,5-2,7
олія індустріальна	6,5-33,5
сульфонол	0,37-2,8
поліетиленгліколь	0,37-2,8
неонол	0,37-2,8
етилендіамінтетраацетат натрію	0,5-3,5
2-меркаптобензотіазол марки "Каптакс"	0,5-3,5

моноетаноламін	0,5-2,7
нафтенат натрію	0,5-12,5
суміш моноалканових ефірів поліетиленгліколю марки "ОП-10"	0,5-3,9
надлужний сульфонат кальцію	0,5-6,0
сульфогумат натрію	0,5-2,5
етиленгліколь	0,5-6,1
вода	решта.

2. Концентрат водоемульсійної гідравлічної рідини за п. 1, який **відрізняється** тим, що для солі етаноламіну та жирної кислоти з 10-20 атомами вуглецю вибраний етаноламін з ряду: моноетаноламін, діетаноламін, триетаноламін, а жирну кислоту з ряду: алкілбензолсульфокислота, насичена карбонова кислота, ненасичена карбонова кислота.

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601