

Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова, Е.В. Киреева

Наталья Константиновна Кондрашева, Ольга Владимировна Зырянова (автор для связи), Елизавета Валерьевна Киреева

Кафедра Химических технологий и переработки энергоносителей, Факультет переработки минерального сырья. Санкт-Петербургский горный университет, 21-ая линия ВО, д. 2, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 199106.

E-mail: zyryanova_olga@rambler.ru (автор для связи),

Natalia_kondrasheva@mail.ru, kireeva.e94@inbox.ru

Телефон: +7 (921)-944-69-22; +7 (911)-742-15-07; +7 (911) 824-69-24;

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ И АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ СМАЗОК НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Данное исследование направлено на разработку составов профилактических смазок, применяемых в области транспортировки твёрдых полезных ископаемых. Исследованы поверхностно-адгезионные характеристики разработанных профилактических составов на базе продуктов термодеструктивных и термокаталитических процессов переработки нефти. Установлено, что профилактические смазки содержат значительное количество поверхностно-активных веществ, таких как смолы, асфальтены и прочие полиароматические углеводородные соединения. Основное количество соединений с высокой поверхностной активностью содержится в высококипящих фракциях нефти, и в процессе ее переработки концентрируется в нефтяном остатке - гудроне, который применялся в качестве депрессорной загущающей добавки в смесях профилактических смазок. Выявлена

зависимость между содержанием гудрона в составе смазок и их адгезионной способностью и поверхностными свойствами. Поверхностные свойства профилактических смазок оценивались такими параметрами, как поверхностное натяжение и краевой угол смачивания. Исследования подтвердили, что введение гудрона в качестве депрессорной присадки улучшает низкотемпературные характеристики смазок, а также малые его концентрации вызывают снижение значения поверхностного натяжения и краевого угла смачивания, что улучшает смачивающие и адгезионные свойства ПС. Для защиты металлических поверхностей горного транспорта от прямого контакта с влажным мелкодисперсным перевозимым материалом в условиях пониженных температур рекомендуется применять состав смесей газойлей каталитического крекинга с содержанием гудрона от 2 до 5%.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, краевой угол смачивания, адгезия, профилактические смазки, гудрон

N.K. Kondrasheva, O.V. Zyryanova, E.V. Kireeva

Natalia K. Kondrasheva, Olga V. Zyryanova (автор для связи), Elizaveta V. Kireeva

Department of Chemical Technologies and Processing of Energy, Faculty of Mineral Processing. St. Petersburg Mining University, 21-st line VO, 2, St. Petersburg, Russian Federation, 199106.

E-mail: zyryanova_olga@rambler.ru (автор для связи),

Natalia_kondrasheva@mail.ru, kireeva.e94@inbox.ru

Телефон: +7 (921)-944-69-22; +7 (911)-742-15-07; +7 (911) 824-69-24;

Surface and adhesion properties study of prophylactic lubricants border layers on metallic surface

This study is aimed at developing the special petroleum products, namely, preventive lubricants (PL) used in the field of solid minerals transportation. The

surface and adhesion properties characteristics of the prophylactic compositions developed earlier on the basis of thermodestructive and thermocatalytic processes products of oil refining are investigated. It has been found that preventive lubricants contain a significant amount of surfactants, such as resins, asphaltenes and other polyaromatic hydrocarbon compounds. The main quantity of compounds with high surface activity is contained in high-boiling oil fractions, and during its processing it is concentrated in the oil residue - tar, which was used as a depressant thickening additive in mixtures of preventive lubricants. The dependence between the content of tar in the composition of lubricants and their adhesion ability, surface tension, wetting and lubricating properties is revealed. Surface properties of preventive lubricants were assessed by parameters such as surface tension and wetting contact angle. Studies have confirmed that the introduction of tar as a depressant additive improves the low-temperature characteristics of lubricants, as well as its small concentrations cause a decrease in the value of surface tension and the contact angle of wetting, which improves the surface and adhesion and wetting properties of the PL. To protect the metal surfaces of mining transport from direct contact with a wet finely dispersed transported material, it is recommended to use a composition of catalytic cracking process gasoil mixtures with a tar content of 2 to 5% under low temperature conditions.

Key words: surface tension, wetting contact angle, adhesion, preventive lubrication, tar

ВВЕДЕНИЕ

Данное исследование направлено на изучение поверхностно-адгезионных характеристик специальных нефтепродуктов, а именно профилактических смазок (ПС), применяемых в области транспортировки твёрдых полезных ископаемых, а также в борьбе с пылеобразованием на открытых разработках.

ПС образуют защитную пленку на границе раздела фаз (твёрдое тело-

жидкость). Защитная пленка помогает предотвратить примерзание груза к обработанной поверхности, что облегчает выгрузку материала и способствует интенсификации работы горного транспорта [1-4].

Ранее были получены составы ПС на базе смесей легких и тяжелых газойлей каталитического крекинга (ЛГКК и ТГКК) и замедленного коксования (ЛГЗК и ТГЗК) с введением гудрона в качестве вязкостной и депрессорной добавки. Смазывающие свойства ПС оценивались характеристикой силы адгезии. Адгезионные эффекты рассматривались в зависимости от углеводородного состава смеси, температуры окружающей среды и вязкости состава [5,6].

Актуальность данного исследования подтверждается постоянно растущим спросом на высококачественные низкозастывающие смазочные материалы специального назначения: масла, смазки и профилактические составы для закрепления пылящих поверхностей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная часть данного исследования состоит из трех основных этапов: анализа группового углеводородного состава смесей ПС, определения поверхностного натяжения и краевого угла смачивания.

Групповой углеводородный состав необходим для исследования зависимости поверхностного натяжения смазочной пленки от концентрации гудрона в ней. Групповой углеводородный состав базовых компонентов ПС, определялся на хромато-масс-спектрометре Agilent 5973 с неполярной колонкой DB-Petro длиной 100 метров.

Исследование изменения показателя поверхностного натяжения от массового содержания гудрона в смеси ПС и определение угла смачивания проводилось на тензиометре модели DCAT 11. Поверхностное натяжение определялось по методу металлической пластины Вильгельми.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

В табл. 1 приведен групповой углеводородный состав исходных

нефтепродуктов, которые использовались для получения ПС. Самое высокое содержание смолисто-асфальтовых соединений находится в гудроне, что является предпосылкой для его использования в качестве добавки, улучшающей эксплуатационные характеристики разрабатываемого состава.

Таблица 1

Углеводородный состав нефтепродуктов

Table 1. Hydrocarbon composition of petroleum products

	1	2	3	4	5	6
Гудрон	22	12,4	35,7	10,8	14,4	4,7
ЛГКК	12,5	51,6	28,3	2,3	5,3	0
ТГКК	16,2	10,9	57,3	4,4	9,7	1,5
ЛГЗК	57,7	20,1	15,5	1,7	5	0
ТГЗК	40,2	8,7	30,9	9,2	11	0

1-парафино-нафтеновые соединения; 2- легкая и средняя ароматика; 3-тяжелая ароматика; 4- смолы 1; 5- смолы 2; 6- асфальтены;

Способность гудрона даже при малых концентрациях в составе смесей нефтепродуктов оказывать положительное влияние на адгезионные характеристики составов подтверждается рис. 1,2, на которых изображены кривые, отражающие зависимость поверхностного натяжения при разных количествах гудрона в смесях ЛГКК:ТГКК и ЛГЗК:ТГЗК от температуры. С увеличением температуры величина поверхностного натяжения уменьшается.

Из рис. 1 следует, что в смесях с содержанием гудрона 2-5% масс. при отрицательных температурах значение поверхностного натяжения меньше, чем в других. При температурах 20-30 °С наименьшее значение поверхностного натяжения у составов с содержанием гудрона выше 5% масс,

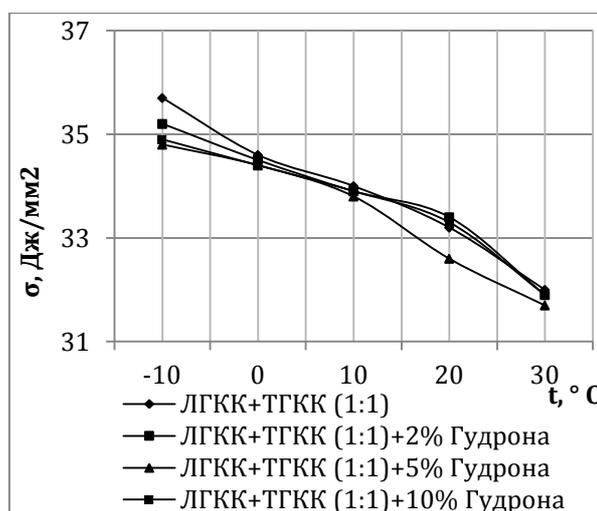


Рис. 1 Зависимость поверхностного натяжения смесей газойлей каталитического крекинга с гудроном от температуры

Fig. 1 Dependence of the surface tension of mixtures of catalytic cracking gas oils with tar from temperature

поэтому первые составы могут быть рекомендованы в качестве смазочных материалов в условиях пониженных температур, а вторые рационально применять для борьбы с пылеобразованием в летний период времени.

Дальнейшее введение гудрона до 10 % масс. приводит к повышению поверхностного натяжения, что, возможно, связано с увеличением вязкости, молярного объема и плотности составов ПС, которые увеличиваются с повышением содержания гудрона в пробах.

В смесях ЛГЗК и ТГЗК с гудроном (рис. 2) снижение поверхностного натяжения при увеличении концентрации гудрона не существенно. Это, возможно, объясняется недостаточным количеством легкой ароматики с длинными углеводородными радикалами в исходных газойлях замедленного коксования, на которых могли бы адсорбироваться смолисто-асфальтеновые комплексы гудрона. Значения поверхностного натяжения для всех смесей с содержанием гудрона от 0% до 10% достаточно низкие и обеспечивают хорошую смачивающую способность.

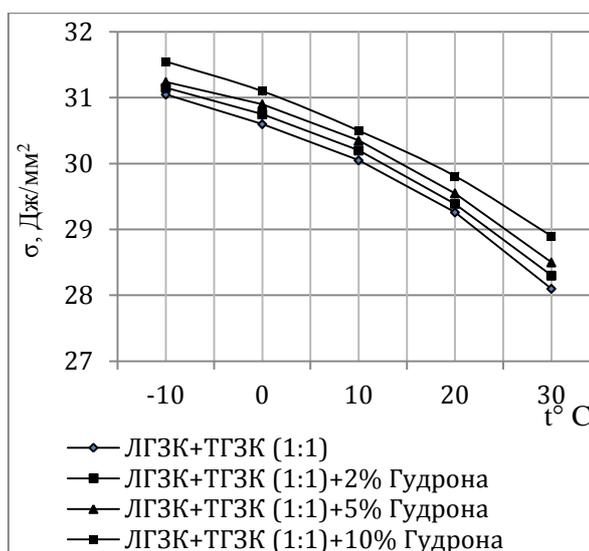


Рис.2 Зависимость поверхностного натяжения смесей газойлей замедленного коксования с гудроном от температуры

Fig.2 Dependence of the surface tension of mixtures of delayed coking gas oils with tar from temperature

В табл. 2 отображены результаты исследования краевого угла смачивания рассматриваемых смесей. В смесях газойлей каталитического крекинга с гудроном до 5% масс. при температуре от 10 °С до 30 °С краевой угол смачивания уменьшается (табл. 2), и поверхностное натяжение уменьшается (см. рис. 1). В смесях ПС на базе газойлей замедленного коксования значение краевого угла смачивания снижается с увеличением концентрации гудрона. Поверхностное натяжение при этом падает для смесей с 10% гудрона, и адгезия незначительно, но улучшается (рис. 2).

Таблица 2

Угол смачивания

Table 2. Contact angle of wetting

T, °C	ЛГКК+ТГКК			ЛГЗК+ТГЗК		
	Гудрон, масс.%			Гудрон, масс.%		
	0	5	10	0	5	10
-10	80,6	67,87	55,1	49,4	42,75	36,3
0	74,1	57,91	45,47	38,8	36,38	30,0
10	64,3	45,53	39,54	32,9	29,78	27,1
20	58,2	39,41	29,31	26,8	20,57	16,9
30	52,1	33,41	21,18	20,7	16,88	10,5

В данной работе адгезия ПС рассматривалась как мера смачивающих

свойств составов. Адгезия обуславливает связь между твёрдым телом и контактирующими с ним жидкими ПС, а смачивание является результатом подобной связи [7-9]. Адгезию определяет обратимая работа сил, которые направлена на разделение приведенных в контакт двух разнородных фаз[10,11].

Для расчета обратимой работы адгезии было использовано уравнение Дюпре-Юнга, показывающее отношение между адгезией и смачиванием [12]:

$$W_A = \sigma(1 + \cos\theta) \quad , \quad (1)$$

где σ –поверхностное натяжение на границе раздела двух фаз, Дж/мм²; $\cos\theta$ – краевой угол смачивания, ° ; W_A – обратимая работа адгезии, Дж/мм².

По формуле (1) был произведен расчет значений обратимой работы адгезии, построены зависимости обратимой работы адгезии от различных концентраций гудрона для ПС на базе газойлей каталитического крекинга (рис.3) и замедленного коксования (рис.4).

Из рисунка 3 следует, что с увеличением концентрации гудрона в смесях во всем диапазоне от 0 до 10% масс. работа адгезии возрастает.

Наибольшее значение обратимой работы адгезии у состава ПС на базе каталитического крекинга с содержанием гудрона 5% масс. в диапазоне температур от минус 10 °С до 10 °С , в условиях отрицательных температур минимальное значение - у смеси с содержанием гудрона 10% масс. Обратимая работа адгезии увеличивается в соответствии с ростом силы, необходимой для отрыва адгезива (в нашем случае ПС) от субстрата (в нашем случае пластины). Следовательно, лучшей адгезионной способностью во всем диапазоне температур от 10 °С до 30 °С обладает состав с 5% масс. гудрона, что делает этот состав оптимальным для летнего использования в качестве пылеподавителя.

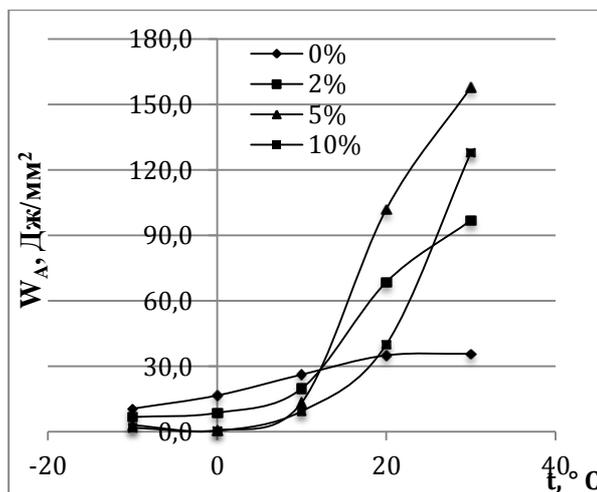


Рис. 3 Обратимая работа адгезии смесей профилактических средств каталитического крекинга с гудроном

Fig. 3 Reversible work of preventive means catalytic cracking mixtures with tar

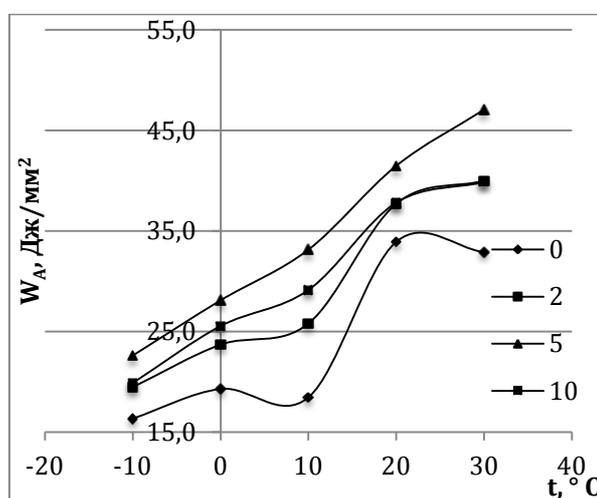


Рис. 4 Обратимая работа адгезии смесей профилактических средств замедленного коксования с гудроном

Fig. 4 Reversible work of preventive means mixtures adhesion delayed coking with tar

Как следует из рис. 4, наибольшее значение обратимой работы адгезии у состава ПС на базе газойлей замедленного коксования с содержанием гудрона 5% масс. во всем диапазоне температур. Это можно объяснить синергетическим эффектом взаимного влияния асфальтенов и смол гудрона на тяжелую полиароматику газойлей замедленного коксования. При введении гудрона в состав смеси ПС более чем 5 % масс. происходит перенасыщение нефтяной дисперсной системы асфальтенами и смолами, дополнительная адсорбция надмолекулярных структур смолисто-

асфальтовых веществ не улучшает адгезионную способность профилактических составов.

ВЫВОДЫ

Поверхностно-адгезионные свойства профилактических смазок исследовались для возможности их сравнения и рекомендации для горнодобывающей промышленности. В результате данных исследований выявлено влияние углеводородного состава на поверхностное натяжение и адгезионные свойства ПС и установлен состав профилактических средств с лучшей адгезионной способностью.

Исследование влияния гудрона как добавки и различных углеводородных групп соединений, входящих в его состав, на поверхностное натяжение ПС показало, что малые его концентрации вызывают существенное понижение значения поверхностного натяжения и улучшение смазывающих и смачивающих и адгезионных свойств растворителя. Эксплуатационные Адгезионные характеристики составов ПС становятся лучше при добавлении гудрона в количестве до 5% масс. Гудрон улучшает как низкотемпературные характеристики, выступая в качестве депрессора, так и смачивающие и смазывающие характеристики адгезионные свойства, благодаря большому количеству природных ПАВ, входящих в его состав.

Важно отметить, что при добавлении гудрона в состав ПС снижается его себестоимость, и при производстве ПС в промышленных масштабах возможно увеличение показателя глубины переработки нефти путем вовлечения больших объемов тяжелых нефтяных остатков в производство низкозастывающих товарных нефтепродуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дашко Р.Э., Ланге И.Ю. Инженерно-геологические аспекты негативных последствий контаминации дисперсных грунтов нефтепродуктами. *Записки горного института*. 2016. Т. 288. С. 624-630. DOI: 10.25515/PMI.2017.6.624

2. **Kondrasheva N.K., Zyrianova O.V., Kireeva E.V.** Refinery byproducts in dust suppression and the prevention of rock adhesion and freezing at mines. *Coke and Chemistry*. 2016. V. 59. N. 9. P. 338 – 344. DOI: 10.3103/S1068364X16090040
3. **Ciesielczuk J., Misz-Kennan M., J. Fabianska M., Hower J.C.** Mineralogy and geochemistry of coal wastes from the strazykowiec coal-waste dump. *International journal of coal geology*. 2014. V.17. P. 42-55. DOI: 10.1016/j.coal.2014.02.007
4. **Kollipara V.K., Chugh Y.P., Mondal K.** Physical, mineralogical and wetting characteristics of dusts from interior basin coal mines. *International journal of coal geology*. 2014. V. 127. P. 75-87. DOI: 10.1016/j.coal.2014.02.008
5. **Katritzky A.R., Karelson M., Lobanov V.S.** QSPR as a means of predicting and understanding chemical and physical properties in terms of structure. *Pure and Applied Chemistry*. 1997. 69. P. 245-248. DOI: 10.1351/pac199769020245.
6. **Navas P., Yu R.C., Ruiz G., Li B.** Modeling the dynamic fracture in concrete: an eigensoftening meshfree approach. *International Journal of impact engineering*. 2018. V. 113. P. 9-20. DOI:10.1016/J.ijimpeng.2017.11.004
7. **Foxenberg W.E., Ali S.A., Long T.P., Vian J.** Field experience showst hat new lubricant reduces frictionand improves formation compatibility and environmental impact. *International symposium and exhibition on formation damage control*. 2008. V. 7. P. 77-78. DOI: 10.2118/112483
8. **S`nmez A., K`k M.V.** Performance analysis of drilling fluid liquid lubricants. *Journal of petroleum science and engineering*. 2013. V. 108. P. 64–73.
9. **Knox D., Jiang P.** Drilling further with water based fluids selecting the right lubricant. *International symposium on oilfield chemistry*. 2005. V. 5. P. 65-67. DOI: 10.2118/92002
10. **Ванин А. В.** Влияние пропитки смазочных материалов на трибологические свойства пористых композиционных материалов. *Научный обзор*. 2014. Т. 4. № 3. С. 85–91.
11. **Kamensky A. A.** Researches of coagulation of dust fraction at application of the aerofoamy way of dust-depressing, *Journal of Mining Institute, Russia*, 2011. V. 189 P. 138-140.
12. **Басин В.Е.** Адгезионная прочность. М.: Химия, 1981. С.40.

REFERENCES

1. **Dashko RE, Lange I.Yu.** Engineering-geological aspects of negative consequences of dispersed soils contamination by oil products. *Journal of mining institute*. 2016. V. 288. P. 624-630. DOI: 10.25515 / PMI.2017.6.624
2. **Kondrasheva N.K., Zyrianova O.V., Kireeva E.V.** Refinery byproducts in dust suppression and the prevention of rock adhesion and freezing at

- mines. *Coke and Chemistry*. 2016. V. 59. N. 9. P. 338 – 344. DOI: 10.3103/S1068364X16090040
3. **Ciesielczuk J., Misz-Kennan M., J. Fabianska M., Hower J.C.** Mineralogy and geochemistry of coal wastes from the strazykowiec coal-waste dump. *International journal of coal geology*. 2014. V.17. P. 42-55. DOI: 10.1016/j.coal.2014.02.007
 4. **Kollipara V.K., Chugh Y.P., Mondal K.** Physical, mineralogical and wetting characteristics of dusts from interior basin coal mines. *International journal of coal geology*. 2014. V. 127. P. 75-87. DOI: 10.1016/j.coal.2014.02.008
 5. **Katritzky A.R., Karelson M., Lobanov V.S.** QSPR as a means of predicting and understanding chemical and physical properties in terms of structure. *Pure and Applied Chemistry*. 1997. 69. P. 245-248. DOI: 10.1351/pac199769020245.
 6. **Navas P., Yu R. C., Ruiz G., Li B.** Modeling the dynamic fracture in concrete: an eigensoftening meshfree approach. *International Journal of impact engineering*. 2018. V. 113. P. 9-20. DOI:10.1016/J.ijimpeng.2017.11.004
 7. **Foxenberg W.E., Ali S.A., Long T.P., Vian J.** Field experience showst hat new lubricant reduces frictionand improves formation compatibility and environmental impact. *International symposium and exhibition on formation damage control*. 2008. V. 7. P. 77-78. DOI: 10.2118/112483
 8. **S`nmez A., K`k M.V.** Performance analysis of drilling fluid liquid lubricants. *Journal of petroleum science and engineering*. 2013. V. 108. P. 64–73.
 9. **Knox D., Jiang P.** Drilling further with water based fluids selecting the right lubricant. *International symposium on oilfield chemistry*. 2005. V. 5. P. 65-67. DOI: 10.2118/92002
 10. **Vanin A. V.** Vliyanie propitki smazochnykh materialov na tribologicheskie svoystva poristyykh kompozitsionnykh materialov. *Naukovij oglyad*. 2014. V. 4. N 3. P. 85–91(in Russian).
 11. **Kamensky A. A.** Researches of coagulation of dust fraction at application of the aerofoamy way of dust-depressing, *Journal of Mining Institute, Russia*, 2011. V. 189. P. 138-140.
 12. **Basin V.E.** Adhesive strength. M.: Himiya. 1981. P. 40 (in Russian).

Поступила в редакцию