



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **112025** (13) **C2**

(51) МПК (2016.01)

**C23F 11/10** (2006.01)

**C10M 173/00**

**C10M 135/10** (2006.01)

**C10M 133/02** (2006.01)

**C10M 129/38** (2006.01)

**C10N 30/12** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2015 03008**

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

(24) Дата, з якої є чинними  
права на винахід: **11.07.2016**

(41) Публікація відомостей  
про заявку: **25.06.2015, Бюл.№ 12**

(46) Публікація відомостей  
про видачу патенту: **11.07.2016, Бюл.№ 13**

(72) Винахідник(и):

**Байсаров Леонід Володимирович (UA),  
Головко Юрій Іванович (UA),  
Семенюта Володимир Григорович (UA),  
Хилько Світлана Леонідівна (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  
CN 104120007 A, 29.10.2014  
JP S5821487 A, 08.02.1983  
RU 2050408 C1, 20.12.1995  
RU 2052496 C1, 20.01.1996  
RU 2092528 C1, 10.10.1997  
RU 2119534 C1, 27.09.1998  
RU 2151786 C1, 27.06.2000  
RU 2397275 C2, 20.08.2010

## (54) СПОСІБ ПРИГОТУВАННЯ КОНЦЕНТРАТУ ВОДОЕМУЛЬСІЙНОЇ ГІДРАВЛІЧНОЇ РІДИНИ

(57) Реферат:

Винахід належить до виробництва засобів захисту від корозії, а саме: концентратів водоемульсійних гідралічних робочих рідин (ГРР), призначених для використання в гідросистемах, що працюють в пожежонебезпечних умовах, наприклад, в гідросистемах шахтних кріплень, металургійних цехах або в гідроустаткуванні інших виробництв, наприклад пресів. Заявлено спосіб приготування концентрату водоемульсійної гідралічної рідини, який включає роздільне змішування в різних реакторах при нагріванні і механічному перемішуванні мінеральної олії й олієрозчинних інгредієнтів: інгібіторів корозії, солей жирної кислоти, жирних спиртів, біоцидів, емульгаторів та інших присадок, а також води та водорозчинних інгредієнтів: поверхнево-активних речовин, пом'якшувача води і антифризу, з подальшим введенням при постійному перемішуванні та нагріванні отриманого водного розчину в отриманий масляний розчин. Об'єднану суміш інгредієнтів перемішують зі швидкістю 1500-3000 об./хв. при температурі 40-100 °С впродовж 5-20 хвилин. Отриману макроемульсію вливають в ємність апарата-емульгатора роторно-статорного типу, де її перемішують зі швидкістю 5000-7000 об./хв. при нагріванні до 40-100 °С впродовж 0,5-5 хвилин. Отриману суміш вливають в колоїдний млин, де при перемішуванні зі швидкістю 14000 об./хв. протягом 2-5 хв. отримують

UA 112025 C2

мікроемульсію із середнім розміром часток масла у воді менше 0,1 мкм. Технічний результат: підвищення колоїдної стійкості отриманого концентрату водоемульсійної ГРР, поліпшення антикорозійних характеристик ГРР щодо сталі та кольорових металів, зокрема цинку та його сплавів.

Винахід належить до виробництва засобів захисту від корозії, а саме: до приготування концентратів водоемульсійних гідралічних рідин (ГРР), призначених для використання у вигляді 1-5 %-ної емульсії в гідросистемах, що працюють 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, що 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 гідралічних 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.

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

Відомий спосіб приготування концентрату водоемульсійної ГРР, який проводять в апараті з механічним перемішуванням і обігрівом шляхом змішування компонентів в певному порядку та співвідношенні при температурі 40-95 °С (див. пат. РФ № 2092528, МПК: С10М173/00, С10М125/14, С10М129/16, С10М129/58. Концентрат водоемульсионной гидравлической жидкости. - Заявлено 18.08.1995, опубліковано 10.10.1997).

Відомий спосіб приготування концентрату водоемульсійної ГРР, який включає в апараті з механічним перемішуванням і обігрівом змішування компонентів в певному порядку та співвідношенні при температурі 50 °С впродовж 3-4 годин з подальшою фільтрацією (див. пат. РФ № 2338778, МПК: С10М173/02, С10М133/08, С10М129/08. Концентрат огнестойкой гидравлической жидкости для мобильных транспортных средств. - Заявлено 19.01.2007, опубліковано 20.11.2008).

Недоліком відомих способів приготування концентратів водоемульсійних ГРР є недостатня колоїдна стабільність отриманих концентратів (виділення на поверхні рідини плівки олійної фази за умови витримки емульсії при температурі 25 °С впродовж 24 години), а також відсутність антикорозійних властивостей концентратів щодо кольорових металів (цинк, мідь).

Недостатня колоїдна стабільність концентратів водоемульсійних ГРР, приготованих за відомими технологіями, може бути викликана недосконалим складом емульгаторів і стабілізаторів емульсії, а також крупнодисперсною консистенцією отриманої емульсії, яка є нестійкою при статичних і, особливо, динамічних навантаженнях на неї в умовах виробничої експлуатації.

Відомий спосіб приготування концентрату водоемульсійної ГРР, який включає приготування суміші гліцерину, поліетиленгліколю та дистильованої води, перемішування отриманого розчину впродовж 1 години при температурі 55 °С, послідовне завантаження в розчин вихідних компонентів ацетатів аліфатичних амінів при перемішуванні при тій самій температурі впродовж 12 годин, бензотриазолу при перемішуванні впродовж 12 годин, бензойнокислого натрію при перемішуванні впродовж 5 годин, триетаноламіну при перемішуванні впродовж 2-х годин і проксанолу при перемішуванні впродовж 3-х годин (див. пат. РФ № 2400514, МПК: С09К3/00. Способ получения гидравлической жидкости. - Заявлено 16.04.2009, опубліковано 27.09.2010). Відомий спосіб включає шість послідовних завантажень, а загальний час перемішування для приготування однієї порції емульсії складає 35 годин при температурі 55 °С.

Недоліком відомого способу приготування концентрату водоемульсійної ГРР є трудомісткість і велика витрата енергії, пов'язана з тривалістю процесів перемішування та нагрівання для приготування однієї порції продукту, що робить технологічний процес економічно не вигідним.

Найближчим за сукупністю істотних ознак до винаходу, що заявляється, є вибраний як прототип спосіб приготування концентрату водоемульсійної ГРР (див. пат. РФ № 2397275. Антикоррозионное средство для функциональных жидкостей, смешиваемый с водой концентрат и его применение. МПК: С23F11/14, С10М173/00, С10М133/16, С10М129/04, С10М129/38, С10N30/12, конвенційний пріоритет ЕР 04024857.7 від 19.10.2004, опубліковано 20.08.2010), який полягає в тому, що водорозчинні компоненти спочатку вводять у воду, потім олієрозчинні складові частини розчиняють або диспергують в компонентах олії, після чого суміш, що містить воду, повільно додають до суміші мінеральної олії.

За умовами відомого способу-прототипу для приготування частини концентрату, що змішується з водою, в першу посудину подають воду, після чого додають гідроксид калію та розчиняють його при перемішуванні. Потім додають використовувані кислоти: себацінову, додекандикарбонову, ундекандикарбонову та перемішують при температурі 50 °С до тих пір, поки значення рН суміші не досягне 7. Потім додають цитрат натрію, моноетаноламін і при перемішуванні залишають суміш охолоджуватися до 25 °С.

У окремій посудині нагрівають частину аліфатичних вуглеводнів (50 %), які використовують як мастило. При перемішуванні в посудину додають алканоламіди жирних кислот, сульфонат натрію й інші аліфатичні вуглеводні, передбачені відомим винаходом. Потім добре змішують і при перемішуванні додають суміш, що містить воду, отриману на першій стадії, до суміші на основі аліфатичних вуглеводнів.

Отримують світло-коричневий, прозорий, злегка в'язкий концентрат водоемульсійної ГРР, який потім змішують з водою з утворенням ГРР із вмістом 2 мас. % концентрату і 98 мас. % води.

Недоліком відомого способу приготування концентрату водоемульсійної ГРР є низька колоїдна стабільність отриманої ГРР, а також недостатні антикорозійні властивості концентрату водоемульсійної ГРР відносно кольорових металів (цинк, мідь). Недостатня колоїдна стабільність концентрату водоемульсійної ГРР може бути викликана як недосконалістю складу вихідних ПАР (змочувачів, емульгаторів і стабілізаторів емульсії), так і відсутністю стадій приготування мікроемульсії.

Приготований за відомою технологією концентрат водоемульсійної ГРР має грубодисперсну консистенцію емульсії (від 1 мкм до 3-5 мкм), яка є нестійкою при статичних та, особливо, динамічних навантаженнях на неї в умовах виробничої експлуатації. Причиною низьких антикорозійних властивостей концентрату водоемульсійної ГРР щодо кольорових металів (цинк, мідь), можливо, є недосконалість складу вихідних емульгаторів, використовуваних у відомому способі.

Технічною задачею винаходу, що заявляється, є підвищення колоїдної стійкості отриманого концентрату водоемульсійної ГРР в умовах виробничої експлуатації за рахунок удосконалення підбору складу змочувачів, емульгаторів і стабілізаторів емульсії та включення в процес технологічних стадій приготування мікроемульсії з середнім розміром часток менше 0,1 мкм, стійкою при статичних і динамічних навантаженнях на неї. Удосконалення технології сприяють також підвищенню антикорозійних властивостей отриманого згідно з винаходом концентрату водоемульсійної ГРР щодо кольорових металів (цинк, мідь).

Технічна задача вирішується тим, що в способі приготування концентрату водоемульсійної ГРР, який включає роздільне змішування при нагріванні та механічному перемішуванні мінеральної олії й олієрозчинного похідного жирної кислоти з 10-20 атомами вуглецю ( $C_{10}-C_{20}$ ), жирного багатоатомного спирту, алканоламіну, інгібітору корозії, емульгаторів, а також води, етилендіамінтетраацетату натрію (ЕДТА) з подальшим введенням при постійному перемішуванні та нагріванні отриманого водного розчину в отриманий олійний, згідно з винаходом, у окремому реакторі змішують як мінеральну олію - 6,5-33,5 мас. % індустриальної олії, як похідне жирної кислоти - з  $C_{10}-C_{20}$  - 0,5-3,25 мас. % солі етаноламіну і жирної кислоти з  $C_{10}-C_{20}$ , як жирний багатоатомний спирт - 0,5-2,7 мас. % жирного спирту з 15 до 18 атомами вуглецю ( $C_{15}-C_{18}$ ), як інгібітор корозії - 0,5-3,5 мас. % 2-меркаптобензотіазолу марки "Каптакс", як емульгатори - 5-12,5 мас. % нафтенату натрію, 0,5-6,0 мас. % надлужного сульфонату кальцію, 0,5-2,5 мас. % сульфогумату натрію, по 0,37-2,8 мас. % поліетиленгліколю, неополу та сульфонолу, як алканоламін - 0,5-2,7 мас. % моноетаноламіну, в іншому реакторі змішують 8,7-87,39 мас. % води, 0,5-3,5 мас. % ЕДТА, додатково 0,5-3,9 мас. % суміші моноалкілових ефірів поліетиленгліколю марки "ОП-10" та 0,5-6,1 мас. % етиленгліколю, причому суміші інгредієнтів в обох реакторах механічно перемішують при швидкості 500-600 об./хв. і температурі 40-100 °С впродовж 10-60 хвилин до досягнення гомогенності, далі вливають отриманий водний розчин з другого реактора в отриману гомогенізовану олійну суміш в перший реактор при перемішуванні компонентів в інтенсивному турбулентному режимі при швидкості 1500-3000 об./хв. і тій же температурі впродовж 5-20 хвилин до досягнення гомогенності, отриману макроемульсію з середнім розміром часток олії у воді від 1 до 3-5 мкм зливають із реактора самотпливом по похилій сполучній трубі зі швидкістю 5 л/хв. у ємність апарата-емульгатора роторно-статорного типу, забезпеченого колоїдним млином, в ємності її перемішують зі швидкістю 5000-7000 об./хв. при нагріванні до 40-100 °С впродовж 0,5-5 хвилин, отриману суміш зливають із ємності самотпливом в колоїдний млин, де при перемішуванні зі швидкістю 14000 об./хв. впродовж 2-5 хвилин отримують мікроемульсію з середнім розміром часток олії у воді менше 0,1 мкм.

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

Головним фізичним параметром, який визначає здатність часток олійної фази до утворення стабільної мікроемульсії, є розмір часток емульсії. Зі зменшенням розміру часток збільшується відсоток доступної площі поверхні часток у співвідношенні до загального об'єму частки в порівнянні із грубодисперсним матеріалом і, таким чином, зменшується здатність часток олійної фази до агрегації, внаслідок чого зростає стійкість колоїдної системи. Згідно із технологічними вимогами водоемульсійна ГРП знаходиться в експлуатації в шахтному кріпленні не менше 30 днів. Отже, саме стільки часу колоїдна система на основі концентрату водоемульсійної ГРП має бути стійкою.

Таблиця 1

Характеристики часток мінеральної олії в прямих емульсіях типу "олія у воді" при їхньому застосуванні як концентрату водоемульсійної ГРП

Розмір часток	Вид емульсії	Характеристики
0,3-1,0 мкм	Макроемульсія	Біло-блакитна, схожа на молоко рідина. Задовільна фізична стабільність
0,1-0,3 мкм	Субмікронна емульсія	Напівпрозора рідина. Підвищена фізична стабільність
0,01-0,1 мкм	Мікроемульсія	Напівпрозора-прозора рідина. Висока фізична стабільність

Результати технологічних досліджень показують, що у разі досягнення розміру часток олійної фази менше 0,1 мкм (мікроемульсія), стійкість колоїдної системи "олія у воді" підвищується (див. табл. 1). Відомий спосіб-прототип забезпечує приготування макроемульсії ГРП (розмір олійних часток у воді від 1 мкм до 3-5 мкм) зі стійкістю колоїдної системи 15-20 днів.

Спосіб, що заявляється, забезпечує приготування мікроемульсії "олія у воді" шляхом проведення декількох технологічних стадій:

1. Змішують індустриальну олію і розчинні в олії інгредієнти при нагріві до 40-100 °С і швидкості механічного перемішування 500-600 об./хв. впродовж 10-60 хв. до досягнення гомогенності;

2. Змішують воду та розчинні у воді інгредієнти при нагріві до 40-100 °С і швидкості механічного перемішування 500-600 об./хв. впродовж 10-60 хв. до досягнення гомогенності;

3. Стадія передемульгування: вливають водний розчин в олійну суміш при перемішуванні компонентів в інтенсивному турбулентному режимі при тій самій температурі та швидкості 1500-3000 об./хв. впродовж 10-60 хв. до досягнення гомогенності;

4. Стадія приготування макроемульсії (розмір олійних часток у воді від 1 до 3-5 мкм): перемішують компоненти при швидкості 5000-7000 об./хв. при тій самій температурі впродовж 0,5-5 хвилин;

5. Стадія приготування мікроемульсії: отриману макроемульсію з середнім розміром часток олії у воді від 1 до 3-5 мкм пропускають через апарат-емульгатор роторно-статорного типу (колоїдний млин) зі швидкістю 14000 об./хв. впродовж 2-5 хвилин до утворення мікроемульсії із середнім розміром часток менше 0,1 мкм.

Завдяки розробленій ступінчастій технології емульгування з підібраними дослідним шляхом оптимальними параметрами температур, швидкостей і часу перемішування та нагрівання вдалося отримати мікроемульсію концентрату із середнім розміром часток менше 0,1 мкм.

Проте добитися 30-денної стійкості такої колоїдної системи далеко непросто. Недостатня колоїдна стабільність концентрату, отриманого за відомим способом-прототипом, викликана як недостатньо інтенсивним механічним перемішуванням, необхідним для приготування субмікронних і мікроемульсій, так і не скомпенсованістю складу ПАР (емульгаторів та стабілізаторів емульсії). Вирішальним чинником в цьому виявився вдало підібраний баланс якісного та кількісного складів емульгаторів, диспергаторів, стабілізаторів емульсії, пом'якшувальних засобів щодо води й інших присадок. Причому, несподіваним додатковим ефектом технології приготування стійкої емульсії концентрату ГРП, що заявляється, виявилось те, що разом зі стійкістю колоїдної системи підвищилася антикорозійна стійкість її щодо кольорових металів - міді та цинку. Істотними ознаками винаходу, що заявляється, є якісний і кількісний склад вихідних компонентів для приготування концентрату водоемульсійної ГРП. Якісний склад підібрано дослідним шляхом так, щоб композиція концентрату водоемульсійної

ГРР виконувала захисну антикорозійну функцію та забезпечувала стійкість колоїдної системи, була придатною для високонавантажених систем, наприклад, ГРР для шахтних кріплень.

Згідно зі способом, що заявляється, для створення мікроемulsії використовують індустриальну олію, яка належить до групи алкілнафтоєвих нафтових олій малої та середньої в'язкості (5-50 мм<sup>2</sup>/с при 50 °С), переважно високоочищених дистильованих мінеральних олій малої в'язкості (5-20 мм<sup>2</sup>/с при 50 °С).

Завдяки заміні етаноламіду жирної кислоти (прототип) на сіль жирної кислоти й етаноламіну (винахід, що заявляється) у складі концентрату водоемulsійної ГРР підвищують економічність технології, оскільки методи приготування перших (етаноламідів) складні й енерговитратні (див., наприклад, Токунов В.И., Хейфец И.Б. Гидрофобно-эмульсионные буровые растворы. - М.: Недра, 1983. - 167 с.). Крім того, етаноламіди жирних кислот є неіоногенними ПАВ і застосовуються для приготування та стабілізації зворотних емulsій ("вода в олії"), а солі жирних кислот і етаноламінів є аніонними ПАВ і проявляють емulsуючі та стабілізуючі властивості при отриманні прямих емulsій ("олія у воді"), чим сприяють вирішенню основної задачі винаходу. Іншою відмінністю винаходу, що заявляється, є те, що як одна з вихідних речовин способу - жирного багатоатомного спирту - замість спирту з ряду C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub> (прототип), застосовують спирт з ряду C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>, який в силу своїх фізико-хімічних властивостей (нерозчинність у воді, високі змащувачі властивості, депресія випару води) зменшує здатність водоемulsійної ГРР до корозійної дії. Дослідним шляхом доведено, що саме жирні спирти з C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub> є оптимальними для вирішення задач винаходу.

Загальним для відомого способу-прототипу і винаходу, що заявляється, є використання в приготуванні концентрату водоемulsійної ГРР ЕДТА для зниження жорсткості води та підтримки необхідного рН розчину, а для підвищення біоцидних властивостей - алканоламіну (моноетаноламіну). Антифриз етиленгліколь введений для розширення температурного діапазону застосування отриманого концентрату водоемulsійної ГРР. Оптимальна кількість цих присадок підібрана дослідним шляхом.

Новим вихідним компонентом способу приготування концентрату водоемulsійної ГРР, що заявляється, є інгібітор корозії 2-меркаптобензотіазол марки "Каптакс" - сірко- та азотовмісна сполука, яка проявляє ефект антикорозійної дії, завдяки здатності змінювати валентність сірки в реакціях окислення та, тим самим, захищати сталь і кольорові метали від корозії (окислення).

Новим у пропонованому винаході, що істотно впливає на стійкість отримуваної колоїдної системи, є вдало підібраний баланс якісного і кількісного складу емulsгаторів: нафтенату натрію, надлужного сульфонату кальцію, сульфогумату натрію.

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

Новий вихідний компонент - надлужний сульфонат кальцію захищає чорні та кольорові метали від корозії за рахунок особливостей адсорбції сульфонату на поверхні металу. Надлишок же гідроксиду кальцію в надлужному сульфонаті кальцію обумовлює лужну реакцію середовища (рН) робочої рідини.

Сульфогумат натрію є водорозчинною модифікованою (сульфованою) формою нативних гумінових кислот. Використання сульфогуматів натрію як речовин, що пригнічують корозію металів, не описано в літературі. Можливо, наявність сульфогруп (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) та гідроксильних груп (-ОН) в сульфогуматах натрію здатне посилювати їхні антикорозійні властивості ((Ефимова И.В., Хилько С.Л., Смирнова О.В. и др. Химия твердого топлива. - 2011. - № 6. - С. 3-7). Випробування показали, що введення сульфогумату натрію до складу концентрату підвищує антикорозійну стійкість водоемulsійної ГРР на його основі щодо цинку та його сплавів, а також вагомо посилює стабілізацію колоїдної системи отриманого концентрату водоемulsійної ГРР. Причина цих ефектів невідома.

Використали також багатофункціональні вихідні компоненти, що виконують, окрім емulsування, також функції змочування та стабілізації колоїдної системи. Це суміш моноалкілових ефірів поліетиленгліколю марки "ОП-10", поліетиленгліколь, неонол, сульфенол. Ці ПАВ потрібні для зниження поверхневого натягу між олійною та водною фазами, утворення міцел складної будови та додаткової стабілізації поверхневого шару "олія-вода" при отриманні мікроемulsії. Крім того, ці ПАВ належать до сполук, які важко окислюються. Цим пояснюється їх вибір як вихідних речовин для приготування концентрату водоемulsійних ГРР з антикорозійними властивостями.

Істотною ознакою способу приготування концентрату водоемulsійної ГРР, що заявляється, є кількісний склад вихідних компонентів. Дослідним шляхом доведено, що при використанні вихідних компонентів в кількості меншій, ніж вказана нижня межа, спостерігається недостатнє поліпшення експлуатаційних характеристик концентрату – стабільності колоїдної системи і його

антикорозійних властивостей. Використання вихідних компонентів в кількості більшій, ніж вказана верхня межа, погіршує стійкість колоїдної системи й економічно недоцільно.

Істотними ознаками способу, що заявляється, є температурні умови технології, а також показники швидкості та часу перемішування компонентів суміші. При проведенні способу, що заявляється, при значеннях показників температурних, часових і швидкісних режимів нижчих, ніж заявлена нижня межа, не вирішується поставлена задача винаходу, оскільки показники стабільності колоїдної системи й антикорозійні властивості концентрату низькі. А проведення способу, що заявляється, при значеннях показників температурних, часових та швидкісних режимів вищих, ніж заявлена верхня межа, технологічно складно й економічно недоцільно.

Завдяки підібраному хімічному та кількісному складу вихідних ПАР і інших компонентів, температурному режиму, швидкості та часу перемішування компонентів на окремих стадіях процесу, послідовності стадій, введення стадії приготування мікроемульсії із середнім розміром часток менше 0,1 мкм, спосіб, що заявляється, дозволяє отримати концентрат водоемульсійної ГРП з поліпшеними експлуатаційними характеристиками: високою колоїдною стабільністю в статичних і динамічних умовах, а також з високою антикорозійною активністю щодо кольорових металів (цинк, мідь).

Спосіб приготування концентрату водоемульсійної ГРП, що заявляється, реалізують таким чином.

Стадія 1: В хімічному реакторі (наприклад, марки "УПЭС", ООО ИТП ПРОМБИОФИТ, РФ) № 1 місткістю 800 л, забезпеченому термостатом, термодатчиком і механічною мішалкою, змішують олію та олієрозчинні інгредієнти: 6,5-33,5 мас. % (32,5-167,5 кг) індустріальної олії (див. ГОСТ 17479.4-87), 0,5-3,25 мас. % (2,5-16,25 кг) солі етаноламіну та жирної кислоти з C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>, 0,5-2,7 мас. % (2,5-13,5 кг) жирного спирту з C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub> (ГОСТ 13937-86), 0,5-3,5 мас. % (2,5-17,5 кг) 2-меркаптобензотіазолу марки "Каптакс" (ГОСТ 739-41), 5-12,5 мас. % (25-62,5 кг) нафтенату натрію (ТУ0258-001-10105154-97), 0,5-6,0 мас. % (2,5-30,0 кг) надлужного сульфонату кальцію, 0,5-2,5 мас. % (2,5-12,5 кг) сульфогумату натрію, по 0,37-2,8 мас. % (1,85-14,0 кг) поліетиленгліколю (ПЕГ) (ТУ 2483-167-05757587-2000), неолу (ТУ 2483-077-05766801-98) та сульфонолу (ТУ 2481-135-02510508-2007), 0,5-2,7 мас. % (2,5-13,5 кг) моноетаноламіну (ТУ2423-159-00203335-2004). Суміш в реакторі № 1 механічно перемішують при швидкості 500-600 об./хв. і температурі 40-100 °С впродовж 10-60 хвилин до досягнення гомогенності.

Стадія 2: В хімічному реакторі № 2 місткістю 500 л, забезпеченому термостатом, термодатчиком і механічною мішалкою, змішують воду та розчинні в ній інгредієнти: 40-50 мас. % (200-250 кг) водопровідної води, 0,5-3,5 мас. % (2,5-17,5 кг) ЕДТА (марка "ч"), 0,5-3,9 мас. % (2,5-19,5 кг) суміші моноалкілових ефірів поліетиленгліколю марки "ОП-10" (ГОСТ 8433-81) та 0,5-6,1 мас. % (2,5-30,5 кг) етиленгліколю (ГОСТ 19710-83). Суміш в реакторі № 2 механічно перемішують при швидкості 500-600 об./хв. та температурі 40-100 °С впродовж 10-60 хвилин до досягнення гомогенності.

Стадія 3: Далі вливають отриманий водний розчин з реактора № 2 в отриману гомогенізовану олійну суміш в реакторі № 1 при перемішуванні компонентів в інтенсивному турбулентному режимі при швидкості 1500-3000 об./хв. і тій же температурі до досягнення гомогенності.

Стадія 4: Отриману макроемульсію із середнім розміром часток олії у воді від 1 до 3-5 мкм спускають самопливно по похилій сполучній трубі із швидкістю 5 л/хв. в апарат-емульгатор роторно-статорного типу продуктивністю 250-300 л/год. (марки ІКА "LABOR PILOT", ФРН), забезпечений ємністю 20 л з мішалкою та підігріванням, а також колоїдним млином. Макроемульсію спочатку самопливом зливають в ємність апарата-емульгатора, де її перемішують зі швидкістю 5000-7000 об./хв. при нагріванні до 40-100 °С впродовж 0,5-5 хвилин.

Стадія 5: Потім отриману суміш самопливом зливають в розташований нижче колоїдний млин, де при перемішуванні зі швидкістю 14000 об./хв. впродовж 2-5 хвилин утворюється мікроемульсія із середнім розміром часток менше 0,1 мкм.

Готовий концентрат водоемульсійної ГРП безперервно стікає з колоїдного млина в тару для готової продукції. При максимальному завантаженні отримують 700 л концентрату, який відправляють на шахту. Там на місці концентрат розбавляють водопровідною водою до концентрації 1-5 % і заливають в гідросистему шахтного кріплення.

Величину часток макро- та мікроемульсій контролюють методом фотонкореляційної спектроскопії, наприклад, на приладі ФК-22.

Сіль етаноламіну (моноетаноламіну, діетаноламіну, триетаноламіну) і жирної кислоти (алкілбензолсульфо кислоти, насиченої карбонової кислоти, ненасиченої карбонової кислоти) з C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> готують 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:

- діетаноламоній децилбензолсульфонат ( $C_{10}H_{21}C_6H_4SO_3^- \cdot NH_2(CH_2CH_2OH)_2$ ) (сіль  $C_{10}$ );
- моноетаноламоній ундецилбензолсульфонат ( $C_{11}H_{23}C_6H_4SO_3^- \cdot NH_3CH_2CH_2OH$ );
- 5 - триетаноламоній додецилбензолсульфонат ( $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^- \cdot NH(CH_2CH_2OH)_3$ ) (сіль  $C_{12}$ );
- моноетаноламоній міристан ( $C_{13}H_{27}COO^- \cdot NH_3CH_2CH_2OH$ ) (сіль  $C_{13}$ );
- діетаноламоній тетрадеканоат ( $C_{14}H_{29}COO^- \cdot NH_2(CH_2CH_2OH)_2$ );
- триетаноламоній пентадецилбензолсульфонат ( $C_{15}H_{31}C_6H_4SO_3^- \cdot NH(CH_2CH_2OH)_3$ );
- діетаноламоній пальмітат ( $C_{16}H_{33}COO^- \cdot NH_2(CH_2CH_2OH)_2$ );
- 10 - моноетаноламоній олеат ( $C_{17}H_{33}COO^- \cdot NH_3CH_2CH_2OH$ ) (сіль  $C_{17}$ );
- діетаноламоній лінолеат ( $C_{17}H_{31}COO^- \cdot NH_2(CH_2CH_2OH)_2$ );
- моноетаноламоній октадецилбензолсульфонат ( $C_{18}H_{37}C_6H_4SO_3^- \cdot NH_3CH_2CH_2OH$ );
- діетаноламоній нонадецилбензолсульфонат ( $C_{19}H_{39}C_6H_4SO_3^- \cdot NH_2(CH_2CH_2OH)_2$ );
- триетаноламоній ейкозаноат ( $C_{20}H_{41}COO^- \cdot NH(CH_2CH_2OH)_3$ ) (сіль  $C_{20}$ ).

15 Надлужний сульфонат кальцію готують змішуванням алкілбензолсульфокислоти та гідроокису кальцію, узятому в надлишку. Використовують переважно алкілбензолсульфокислоти, де радикал алкіл має  $C_{11}$ - $C_{13}$  (Н-лужн.  $C_{11}$ ; Н-лужн.  $C_{12}$ ; Н-лужн.  $C_{13}$ )

Сульфогу́мат натрію отримують за відомим методом (див. пат. України № 5583, МПК: C10L1/32, опубл. 15.03.2005, бюл. № 3).

20 Як жирний спирт  $C_{15}$ - $C_{18}$  використовують один із: 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  $C_{18}$ ).

Конкретні приклади реалізації способу.

25 Спосіб приготування концентрату водоемульсійної ГРР, що заявляється, був випробуваний у гідросистемах шахтних кріплень впродовж 30 днів в умовах видобутку кам'яного вугілля.

Для експериментальної перевірки способу, що заявляється, було отримано 7 складів концентрату та 3 склади ГРР згідно з наведеними нижче прикладами (див. таблицю 2).

Приклад 1 - концентрат № 1 отримували за відомим способом-прототипом (див. приклад 1 в описі до пат. РФ № 2397275).

30 Приклад 8 - концентрат, отриманий за прикладом 1, розбавляли водою до 2 %-ї готової до експлуатації ГРР.

Приклад 2 - концентрат № 2 отримували згідно зі способом, що заявляється: вихідні інгредієнти, кількісний вміст яких, а також показники технологічних режимів відповідали заявленим мінімальним межах.

35 Приклад 3 - концентрат № 3 отримували, як за прикладом 2, але кількісний вміст вихідних інгредієнтів, а також показники технологічних режимів відповідали заявленим максимальним межах.

Приклад 4 - концентрат № 4 отримували, як за прикладом 2, але кількісний вміст вихідних інгредієнтів, а також показники технологічних режимів відповідали середнім заявленим значенням.

40 Приклад 5 - концентрат № 5 отримували, як за прикладом 4, але без вихідного сульфогу́мату натрію.

Приклад 6 - концентрат № 6 отримували, як за прикладом 2, але кількісний вміст вихідних інгредієнтів, а також показники технологічних режимів відповідали значенням, нижчим за заявлені мінімальні межі.

45 Приклад 7 - концентрат № 7 готували, як за прикладом 3, але кількісний вміст вихідних інгредієнтів, а також показники технологічних режимів відповідали значенням, вищим за заявлені максимальні межі.

50 Приклади 8, 9, 10 - концентрати, отримані відповідно за прикладами 1, 4 і 5, розбавляли водою до 2 %-ї готової до експлуатації ГРР.

Дані по прикладах 1-7 занесені до табл. 2.



Таблиця 2

Порівняльні приклади реалізації способу приготування концентрату водоемульсійної ГРП

Спосіб	Вихідні компоненти. Показники	Значення показників за прикл. 1-7: маса, кг (мас. %); температура, С; швидкість мішалки, об./хв.; час операції, хв.; розмір часток, мкм						
		1	2	3	4	5	6	7
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Відомий (прототип)	Вода	(28,0)						
	Толуїлтриазол	(0,5)						
	Полігліколевий ефір жирн. спирту	(3,6)						
	Олеїлсаркозид	(1,8)						
	Гексагідротриазин	(1,2)						
	Аліфатичні вуглеводні	(42,8)						
	Сульфонат Na	(1,8)						
	Гідроксид К	(1,3)						
	Цитрат Na	(0,9)						
	Олеїловий ефір карбонової кислоти	(1,8)						
	Полісилоксан	(0,25)						
	Моноетаноламін	(2,6)						
	3-J-2-пропінілбутилкарбамат	(0,35)						
	Біс(3-амінопропіл)-додецил-амін	(0,5)						
	Алконоламід жир. кисл. талов. олії	(6,3)						
	н-Бутанол	(0,9)						
	Бензиловий спирт	(2,7)						
	Додекандикарбонова кислота	(1,35)						
	Ундекандикарбонова кислота	(1,35)						

Продовження табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Індустріал. олія		32,5 (6,5)	167,5 (33,5)	100 (20,0)	100 (20,0)	32 (6,0)	168 (34)
Заявлений	Сіль C <sub>12</sub>		2,5 (0,5)				2,4 (0,4)	
	Сіль C <sub>17</sub>			16,25 (3,25)				17 (3,3)
	Сіль C <sub>10</sub>				9,4 (1,9)	9,4 (1,9)		
	Спирт C <sub>15</sub>		2,5 (0,5)				2,4 (0,4)	
	Спирт C <sub>16</sub>			13,5(2,7)				14 (3,0)
	Спирт C <sub>18</sub>				8,0 (1,6)	8,0 (1,6)		
	Н-лужн. C <sub>11</sub>		2,5 (0,5)				2,4 (0,4)	
	Н-лужн. C <sub>12</sub>			30 (6,0)				31 (6,5)
	Н-лужн. C <sub>13</sub>				16,25 (3,25)	16,25 (3,25)		
	Каптакс		2,5 (0,5)	17,5 (3,5)	10 (2,0)	10 (2,0)	2,4 (0,4)	18 (4,0)
	Нафтенат		25,0 (5,0)	62,5 (12,5)	43,75 (8,75)	43,75 (8,75)	24 (4,0)	63 (13,0)
	Сульфогумат		2,5 (0,5)	12,5 (2,5)	7,5 (1,5)		2,4 (0,4)	13 (2,6)
	ПЕГ		1,85 (0,37)	14,0 (2,8)	8,0 (1,6)	8,0 (1,6)	1,8 (0,3)	15 (3,0)
	Неонол		1,85 (0,37)	14 (2,8)	8,0 (1,6)	8,0 (1,6)	1,8 (0,3)	15 (3,0)
	Сульфонол		1,85 (0,37)	14 (2,8)	8,0 (1,6)	8,0 (1,6)	1,8 (0,3)	15 (3,0)
	Моноетаноламін		2,5 (0,5)	13,5 (2,7)	8,0 (1,6)	8,0 (1,6)	2,4 (0,4)	14 (3,0)
	Вода		200 (40)	250 (50)	225 (45)	225 (45)	199 (39,8)	251 (50,2)
	ЕДТА		2,5 (0,5)	17,5 (3,5)	10 (2,0)	10 (2,0)	2,4 (0,4)	18 (3,6)
	"ОП-10"		2,5 (0,5)	19,5 (3,9)	11 (2,2)	11 (2,2)	2,4 (0,4)	20 (4,0)
	Етиленгліколь		2,5 (0,5)	30,5 (6,1)	16,5 (3,3)	16,5 (3,3)	2,4 (0,4)	31 (6,2)

Продовження табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Стадія 1: час		10	60	35	35	9	61
	температура	50	40	100	70	70	39	101
	швидкість міш.		500	600	550	550	490	610
	Стадія 2: час		10	60	35	35	9	61
	температура	50	40	100	70	70	39	101
	швидкість міш.		500	600	550	550	490	610
	Стадія 3: час		10	60	35	35	9	61
	температура		40	100	70	70	39	101
	швидкість міш.		1500	3000	2250	2250	1490	3010
	Стадія 4: час		0,5	5	3	3	0,4	6
	температура		40	100	70	70	39	101
	швидкість міш.		5000	7000	6000	6000	4990	7010
	Стадія 5: час		2	5	3,5	3,5	1	6
	температура		40	100	70	70	39	101
	швидкість міш.		14000	14000	14000	14000	13990	14010
	Розмір часток	1-5	0,05-0,09	0,05-0,09	0,05-0,09	0,05-0,09	0,05-0,09	0,05-0,09
	Маса мікроемул.		285,55	692,75	489,4	481,9	282,0	703,0

Отримані по прикладах 1-7 зразків концентратів випробовували на корозію згідно з ГОСТ 19199-73 "Масла смазочные. Метод определения антикоррозионных свойств" в апараті для визначення антикорозійних властивостей мастильних олій. Зразки металевих пластинок витримували в ГРР, які містять 2 % отриманих концентратів, при температурі  $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$  при безперервному перемішуванні механічною мішалкою, що обертається зі швидкістю  $1000 \pm 50$  об./хв. впродовж 4 годин, і потім, додатково з подальшою витримкою їх в емульсійному середовищі при кімнатній температурі  $(20-25^\circ\text{C})$  впродовж 30 діб. Результати випробувань на корозію згідно із ГОСТ 19199-73 занесені до табл. 3.

Таблица 3

Вплив способу приготування концентрату водоемульсійної ГРР на ступінь корозії металів за результатами випробувань згідно з ГОСТ 19199-73, а також період стійкості ГРР в умовах шахти

Спосіб приготування	Концентрат за прикладом	Ступінь корозії				Період стійкості емульсії, дні
		Сталь	Латунь	Мідь	Цинк	
Прототип	1	сліди	помірна	сліди	помірна	20
Заявлений	2	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	30
	3	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	30
	4	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	30
	5	сліди	помірна	сліди	помірна	23
	6	сліди	сліди	сліди	сліди	29
	7	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	28

Як впливає з табл. 3, концентрат, отриманий за способом, що заявляється, проявляє високі антикорозійні властивості щодо сталі, латуні, міді та цинку в жорстких умовах проведення випробувань (приклади 2-4) та перевищує за відповідними показниками концентрат, отриманий згідно з кращим прикладом відомого способу-прототипу (приклад 1). Згідно з прикладом 5 виконання способу відсутність у складі вихідних інгредієнтів сульфогумату натрію погіршує антикорозійні властивості отриманого концентрату, особливо щодо цинку та його сплаву - латуні, а також зменшує період стійкості емульсії, що свідчить про несподіваний позитивний вплив цього інгредієнта. Результати випробувань зразків концентратів, отриманих за прикладами 6 та 7 і наведених в табл. 3, свідчать про вірність вибору кількісного співвідношення вихідних інгредієнтів, температурних, швидкісних і тимчасових режимів в способі, що заявляється.

Колоїдну стабільність емульсій відомого концентрату та 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. 4.

Таблиця 4

Вплив способу приготування на колоїдну стабільність отриманого концентрату та водоемульсійної ГРР на його основі при випробуваннях згідно із ГОСТ 6243-75

Спосіб	Концентрат за прикладом	Колоїдна стабільність			
		30 діб, 25-30 °С в статичних умовах	10 годин, 60-80 °С в статичних умовах	центрифугування 30 хв., 15000 об./хв., 25-30 °С	швидкість деформації потоку $\dot{\epsilon}=1312 \text{ с}^{-1}$ , 60 хв., 25-30 °С
Прототип	1	5 % розшарування	7 % розшарування	10 % розшарування	15 % розшарування
	8	5 % розшарування	7 % розшарування	10 % розшарування	15 % розшарування
Заявлений	2	немає розшарування	немає розшарування	немає розшарування	немає розшарування
	3	немає розшарування	немає розшарування	немає розшарування	немає розшарування
	4	немає розшарування	немає розшарування	немає розшарування	немає розшарування
	5	немає розшарування	немає розшарування	3 % розшарування	3 % розшарування
	6	немає розшарування	немає розшарування	1 % розшарування	1 % розшарування
	7	немає розшарування	немає розшарування	1 % розшарування	2 % розшарування
	9	немає розшарування	немає розшарування	немає розшарування	немає розшарування
	10	немає розшарування	3 % розшарування	5 % розшарування	5 % розшарування

Згідно із даними табл. 4, концентрат (мікроемульсія), отриманий за способом, що заявляється, та ГРР на його основі (за прикладами 2, 3, 4) залишається стабільною (немає ознак розшарування) у вибраних динамічних умовах, на відміну від відомого концентрату (приклад 1) та ГРР на його основі (приклад 8). Колоїдна стабільність концентрату за прикладом 5, який був отриманий без вихідного сульфогумату натрію, не задовільна при динамічних навантаженнях, що свідчить про істотний вплив на спосіб приготування стабільної мікроемульсії.

Отже, використання способу приготування концентрату водоемульсійної ГРР, що заявляється, дозволяє в порівнянні з відомим способом-прототипом:

- підвищити статичну колоїдну стабільність, динамічну стабільність концентрату при високих швидкостях деформації потоку ГРР ( $1312 \text{ с}^{-1}$ );

- подовжити період стійкості водоемульсійної ГРР на основі отриманого концентрату від 20 (прототип) до 30 днів;

- поліпшити антикорозійні властивості водоемульсійної ГРР на основі отриманого концентрату відносно сталі та кольорових металів, зокрема цинку і його сплавів.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб приготування концентрату водоемульсійної гідралічної рідини, який включає роздільне змішування при нагріванні та механічному перемішуванні мінеральної олії й олієрозчинного похідного жирної кислоти з 10-20 атомами вуглецю, жирного багатоатомного спирту, алканоламіну, інгібітору корозії, емульгаторів, а також води, етилендіамінтетраацетату натрію з подальшим введенням при постійному перемішуванні та нагріванні отриманого водного розчину в отриманий олійний, який **відрізняється** тим, що в окремому реакторі змішують як мінеральну олію - 6,5-33,5 мас. % індустриальної олії, як похідне жирної кислоти з 10-20 атомами вуглецю - 0,5-3,25 мас. % солі етаноламіну і жирної кислоти з 10-20 атомами вуглецю, як жирний багатоатомний спирт - 0,5-2,7 мас. % жирного спирту з 15-18 атомами вуглецю, як інгібітор корозії - 0,5-3,5 мас. % 2-меркаптобензотіазола марки "Каптакс", як емульгатори - 5-12,5 мас. %

- нафтенату натрію, 0,5-6,0 мас. % надлужного сульфонату кальцію, 0,5-2,5 мас. % сульфоугмату натрію, по 0,37-2,8 мас. % поліетилєнглїколю, неолу та сульфоолу, як біоцид - 0,5-2,7 мас. % моноетаноламїну, в їншому реакторї змїшують 8,7-87,39 мас. % води, 0,5-3,5 мас. % етилендіамїнтетраацетату натрію, додатково 0,5-3,9 мас. % сумїші моноалканових ефірів
- 5 поліетилєнглїколю марки "ОП-10" і 0,5-6,1 мас. % етиленглїколю, причому сумїші реагентів в обох реакторах механїчно перемїшують при швидкостї 500-600 об./хв. і температурї 40-100 °С впродовж 10-60 хвилин до досягнення гомогенностї, далї вливають отриманий водний розчин з другого реактора в отриману гомогенїзовану олійну сумїш в перший реактор при перемїшуваннї компонентів в їнтенсивному турбулентному режимї при швидкостї 1500-3000 об./хв. і тїй же
- 10 температурї впродовж 5-20 хвилин до досягнення гомогенностї, отриману макроемульсію з середнїм розмїром часток олії у водї від 1 до 3-5 мкм зливають їз реактора самопливом по похилїй сполучнїй трубї в ємнїсть апарата-емульгатора роторно-статорного типу, забезпеченого колоїдним млином, в ємностї її перемїшують зї швидкїстю 5000-7000 об./хв. при нагрїваннї до 40-100 °С впродовж 0,5-5 хвилин, отриману сумїш зливають їз ємностї самопливом в колоїдний
- 15 млин, де при перемїшуваннї зї швидкїстю 14000 об./хв. впродовж 2-5 хвилин отримують мїкроемульсію їз середнїм розмїром часток олії у водї менше 0,1 мкм.

---

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

---

Державна служба їнтелектуальної власностї України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український їнститут їнтелектуальної власностї", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601