

На правах рукописи

Миронова Жанна Львовна

**РАЗРАБОТКА ПРОФИЛАКТИЧЕСКОЙ СМАЗКИ «НИОГРИН»
НА БАЗЕ ПРОДУКТОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ**

Специальность 15.17.07 -

“Химия и технология топлив и специальных продуктов”

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа - 2003

Работа выполнена на кафедре технологии нефти и газа
Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Научный руководитель доктор технических наук,
профессор Кондрашева
Наталья Константиновна.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Кудашева
Флорида Хусаиновна.

кандидат технических наук,
Ланин Игорь Петрович.

Ведущая организация ГУП «Институт нефтехимпереработки».

Защита диссертации состоится «27» июня 2003 года в 15-30 часов,
на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 при Уфимском госу-
дарственном нефтяном техническом университете по адресу:
450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государст-
венного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан « 27 » мая 2003 года.

Ученый секретарь диссертационного совета

Абдульминев К.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. Развитие открытых горных работ и повышение производственных мощностей ряда горно-обогатительных комбинатов предопределяет совершенствование технологии транспортировки вскрышных пород и полезных ископаемых.

В осенний и особенно зимний период при перевозке железнодорожным и автомобильным транспортом полезных ископаемых и рыхлых вскрышных пород с повышенной влажностью происходит налипание и примерзание значительной части горной массы к металлической поверхности кузовов думпкаров, вагонов и автосамосвалов, а также смерзание в массе насыпных грузов. В связи с этим до 50% горной массы остается невыгруженной, что вызывает необходимость в дополнительной очистке при помощи экскаваторов или вручную и приводит к понижению производительности карьерного транспортного оборудования на 15-20%. Соответственно увеличивается стоимость перевозки на 20-25%.

Для борьбы против примерзания и смерзания насыпных грузов при транспортировке применяются различные профилактические средства, в том числе профилактические смазки нефтяного происхождения – Ниогрин, Универсин, Северин. Однако ресурсы сырья для их производства весьма ограничены в связи с углублением переработки нефти и направлением их на увеличение выработки моторных топлив. В связи с этим возникла необходимость в поиске новых ресурсов сырья для производства низкозастывающих профилактических смазочных материалов.

С увеличением объемов потребления нефтепродуктов все острее становятся проблемы загрязнения окружающей среды и истощения природных ресурсов. Человек в процессе хозяйственной деятельности создает отходы, которые не используются в дальнейшем производстве из-за несовершенства современных технологий. Особую актуальность приобретают исследования, направленные на разработку технологий утилизации высококипящих отходов и побочных продуктов нефтехимических производств.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Разработка технологии получения низкозастывающих профилактических смазочных материалов на базе продуктов вторичных процессов нефтепереработки и побочных продуктов нефтехимических производств, которые могут быть использованы для предотвращения прилипания, примерзания вскрышных пород и выдувания сыпучих материалов при транспортировках на горнодобывающих и горно-обогатительных предприятиях.

ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Разработка и обоснование требований к профилактическому смазочному материалу «Ниогрин-С», «З», «Л».
2. Исследование вязкостных и низкотемпературных свойств базовых продуктов и компаундов в зависимости от углеводородного состава.
3. Изучение влияния тяжелых нефтяных остатков (ТНО), вводимых в базовую основу, на эксплуатационные свойства разрабатываемой профилактической смазки.
4. Оценка коррозионного влияния различных составов смазочного материала на металлическую поверхность транспортного оборудования;
5. Исследование структурно-механических свойств опытных образцов профилактической смазки в широком диапазоне температур.
6. Проверка эффективности действия профилактического смазочного материала в лабораторно-промышленных условиях.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. Предложено использовать в качестве базовой основы низкозастывающих профилактических смазочных материалов высокоароматизированные продукты переработки нефти - легкий и тяжелый газойли каталитического крекинга с установки типа Г 43-107 с лифт-реактором, побочные продукты нефтехимических производств – печное топливо, абсорбент и кубовые остатки производства спиртов, а в качестве депрессорной, адгезионной, антикоррозионной и вязкостной присадки - продукты глубокой переработки нефти - ТНО (гудрон и крекинг-остаток).

Впервые обнаружен депрессорный эффект снижения температуры застывания нефтехимических базовых основ профилактической смазки (ниже минус

60 – минус 65°C) при введении ТНО в количестве 1-2% мас. в абсорбент и печное топливо и в более широком диапазоне концентраций ТНО – 2-10% мас. при использовании кубовых остатков нефтехимии.

Установлен синергетический эффект снижения температуры застывания до минус 55°C от совместного применения легкого и тяжелого газойлей каталитического крекинга как в чистом виде в соотношении 1:2 %мас., так и при введении в балансовую смесь крекинг-остатка в количестве 1-2 %мас.

Установлена полиэкстремальная зависимость изменения температуры застывания прямогонного дизельного топлива от введения в его состав ТНО в области малых (1-2%мас.) и больших (10-20%мас.) концентраций последних, обусловленная началом ассоциатообразования твердых парафиновых углеводородов и асфальто-смолистых компонентов ТНО и последующей агрегацией асфальтеновых мицелл.

Установлен и выявлен механизм влияния группового углеводородного и химического составов базовых основ на эксплуатационные свойства (смазывающие, адгезионные, поверхностные, антикоррозионные и структурно-механические) профилактических смазок, заключающийся в конкурентной адсорбции высокомолекулярных поверхностно-активных веществ тяжелых нефтяных остатков (асфальтенов, смол, полициклической ароматики) и низкомолекулярных гетеросоединений (серу- и кислородсодержащих), входящих в состав отходов нефтехимических производств, которые образуют на металлической поверхности достаточно прочные граничные слои.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ. Разработана технология получения и применения низкозастывающего профилактического смазочного материала «Ниогрин-С», «З», «Л» из нового вида нефтяного и нефтехимического сырья для предотвращения прилипания, примерзания и смерзания влажных горных пород к металлической поверхности горно-транспортного оборудования при добыче и транспортировке полезных ископаемых и вскрышных пород. Предложено новое решение утилизации отработанных моторных масел путем

их компаундирования с остаточными продуктами производства бутиловых спиртов и использования их в качестве профилактических смазок.

Значительно расширены ресурсы сырья для производства профилактических смазок и сокращен расход дефицитного прямогонного дизельного топлива для его использования по прямому назначению.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: II Международный симпозиум «Наука и технология углеводородных дисперсных систем» (г. Уфа, 5-6 октября 2000 г.); III Конгресс нефтегазопромышленников России, секция Д «Нефтепереработка и нефтехимия. Проблемы и перспективы» (г. Уфа, 23 мая 2001 г.); научно-практическая конференция «Промышленная экология. Проблемы и перспективы» (г. Уфа, 21 ноября 2001 г.); научно-практическая конференция «Нефтепереработка и нефтехимия – 2002» (г. Уфа, 21 мая 2002 г.); Всероссийская научно-техническая конференция «Нефтяные топлива и экология» (г. Уфа, 2002 г.); 52-я научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых (г. Уфа, 2001 г.); IV конгресс нефтегазопромышленников России, секция «Н» «Наука и Образование в нефтегазовом комплексе» (г. Уфа, 20-23 мая 2003г.)

ПУБЛИКАЦИИ. Содержание диссертации отражено в опубликованных работах (4 статьи, тезисы 13 докладов).

ОБЪЕМ И СТРУКТУРА РАБОТЫ. Диссертационная работа изложена на 174 страницах, состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы из 175 наименований, содержит 27 таблиц, 40 рисунков и 10 приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе дан анализ научно-технических публикаций по вопросу современных способов борьбы с прилипанием, смерзанием и примерзанием полезных ископаемых и вскрышных пород с повышенной естественной влажностью к рабочей поверхности полувагонов, кузовов автосамосвалов и ковшей экскаваторов при добыче и транспортировке сыпучих материалов.

Для научно обоснованного подбора сырья и оптимального состава профилактических смазок необходимо установить закономерности процесса формирования, состава и свойств адсорбционных углеводородных слоев на твердых поверхностях. Изучение граничных слоев исследуемых продуктов, образующихся на поверхности металла, а также кинетики их формирования и защитных свойств.

Использование методов физико-химической механики в приложении к профилактическим смазкам как к нефтяным дисперсным системам (НДС) даёт обширную и комплексную информацию о влиянии состава и свойств исходных компонентов, а также условий компаундирования на свойства разрабатываемых смазочных составов, что имеет важное практическое значение. Нерегулируемые процессы физико-химического агрегирования ВМС при компаундировании дистиллятных и остаточных компонентов в обычных условиях являются причиной формирования в таких НДС обратимых надмолекулярных структур с различными физико-химическими свойствами.

Поэтому рассмотрение вышеуказанных вопросов при разработке низкозастывающих профилактических смазочных материалов для борьбы с прилипанием, смерзанием и примерзанием к рабочим поверхностям горнотранспортного оборудования на базе новых видов нефтяного и нефтехимического сырья представляет большой теоретический и практический интерес.

Вторая глава посвящена выбору и обоснованию методов исследования физико-химических, вязкостно-температурных и структурно-механических свойств НДС, характеристике объектов исследования.

В работе изучены состав и свойства базовых компонентов новых профилактических смазок - продуктов нефтехимических производств, отходов производства бутиловых спиртов, средних дистиллятных фракций вторичных процессов и прямой перегонки нефти. В качестве загущающих и депрессорных присадок были исследованы прямогонный мазут и гудрон с установки АВТМ-9, крекинг-остатки с установок ТК-3, обводненный и обезвоженный товарный мазут марки «100». Физико-химические характеристики дистиллятных

компонентов и нефтяных остатков приведены в табл. 1 и 2. Углеводородный состав печного топлива, абсорбента и дизельного топлива представлен в табл.3.

Профилактические смазки являются нефтяными дисперсными системами, свойства которых в значительной степени определяются природой дисперсионной среды и дисперсной фазы, составом и свойствами исходных продуктов. Поэтому разработка компаундированных смазочных материалов из нового вида сырья потребовала применения не только общепринятых методов исследования их физико-химических свойств, но и ряда методов физико-химической механики с целью достоверной оценки их поведения в условиях эксплуатации.

Объемные структурно-механические свойства НДС исследовались методом ротационной вискозиметрии на приборе «Реотест-2», обеспечивающем возможность моделирования эксплуатационных условий применения профилактических смазок в интервале температур от ± 0 до минус 45 °С.

Определение группового химического состава базовых фракций – сложных органических соединений по их масс-спектру - производилось методом масс-спектрального анализа по ASTM Designation: D 2425-67, который является одним из наиболее чувствительных, быстрых и надежных методов анализа индивидуальных органических соединений и их смесей.

При нанесении профилактической смазки на рабочую поверхность горнотранспортного оборудования формируется граничный слой, обладающий комплексными свойствами – смазывающими, гидрофобными, антикоррозионными и др. Одним из важнейших эксплуатационных показателей профилактических смазок являются смазывающие свойства. Исследования смазочных характеристик образцов профилактической смазки проводились на четырехшариковой машине трения ЧШМ-3 по ГОСТ 9490-75 с последующим замером значений критической нагрузки и диаметров пятна износа. Оценка смазывающей способности разработанных образцов профилактической смазки и исходных базовых компонентов проводилась по ГОСТ 6953.

Поверхностное натяжение и краевой угол смачивания определялись для исследуемых базовых компонентов и смазочных составов на их основе, спосо-

Таблица 1

Качество исходных компонентов профилактической смазки «Ниогрин-С», «З» и «Л»
(из новых видов нефтяного и нефтехимического сырья)

Наименование показателя	Легкий газойль замедленного коксования с уст. 21-10 (ЛГЗК)	Легкий газойль каталитического крекинга Г 43-107 (ЛГКК)	Тяжелый газойль каталитического крекинга Г 43-107 (ТГКК)	Дизельное топливо «летнее», АВТМ-9	Абсорбент А-2 Нижняя Кама	Печное топливо	Кубовые остатки нефтехимии (КОН)	Кубовые остатки производства спиртов (КОС)	Масло отработанное моторное (МОМ)	Смола пиролиза РИФ-1
Плотность при 20 °С, кг/м ³	0,916	0,938	1,020	0,843	0,963	0,986	0,911	0,847	0,881	0,788
Вязкость условная °ВУ при 20°С	1,42	1,45	-	1,38	1,77	1,90	2,374	-	-	-
при 50 °С	0,92	1,12	2,06	-	1,31	1,39	1,478	0,145	3,627	0,98
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	85	79		74	50	43	71	60	91	20
Температура застывания, °С	минус 27	минус 28	2	минус 16	минус 65	минус 65	минус 53	минус 52	минус 45	минус 66
Содержание механических примесей, % мас.	отс.	отс.	отс.	отс.	0,075	0,062	0,01	0,004	0,777	0,05
Содержание воды, % мас.	отс.	следы	отс.	отс.	отс.	следы	0,12	0,06	1,6	следы
Фракционный состав:										
начало кипения, °С	216	205	324	208	130	60	91	80	272	39
10% отгоняется при	253	232	370	239	160	147	184	175	300	48
20%	-	-	-	-	172	152	190	181	340	55
30%	27% 280	-	-	-	184	158	201	192	358	64
40%	33% 300	-	-	-	196	170	207	200	368	77
50%	62% 330	274	410	271	-	180	226	211	372	139
60%	78% 350	-	-	-	-	188	242	230	384	150
70%	85% 360	-	-	-	-	212	261	249	392	156
80%	-	-	-	-	-	288	292	275	402	161
90%	91% 380	355	485	324	-	330	301	289	418	176
98%	выход 92,3	выход 97,5	-	340	-	выход 96,5	353	340	436	-
Конец кипения, °С	386	369	500	-	205	350	360	353	444	181

Таблица 2

Характеристика остаточных компонентов профилактической смазки
«Ниогрин-С», «З» и «Л»

Наименование показателя	Крекинг-остаток (ТК-3)	Мазут (АВТМ-9)	Гудрон (АВТМ-9)
Плотность при 20 °С, кг/см ³	0,983	0,960	1,007
Вязкость условная °ВУ при 80 °С при 100 °С	капает 9,05	7,35 -	- капает
Температура вспышки в открытом тигле, °С	178	195	Выше 285
Температура застывания, °С	8	20	20
Содержание воды, % мас.	отс.	следы	отс.
Содержание серы, % мас.	2,1	2,5	2,8
Зольность, % мас.	1,92	0,03	1,85
Коксуемость, % мас.	15,88	7,53	14,46
Содержание механических примесей, % масс	0,08	0,15	0,10
Фракционный состав (по Богданову) начало кипения, °С выкипает при тем-ре, % об.	258	292	410
300 °С	-	-	-
320 °С	4	1	-
360 °С	7	5	-
380 °С	10	12	-
400 °С	14	18	-
420 °С	16	25	-
440 °С	18	31	1
460 °С	23	38	4
480 °С	33	46	8
500 °С	38	53	13
	46	61	22

Таблица 3

Среднестатистический углеводородный состав базовых компонентов
профилактического смазочного материала

Наименование углеводорода	Содержание углеводородов, % об.		
	Печное топливо	Абсорбент	Дизельное топливо
Парафины	3,62	0	32,49
Циклопарафины	7,51	12,37	31,72
Инданы, тетралины	26,61	13,31	6,69
Алкилбензолы	23,52	62,87	11,65
Индены или С _n Н _{2n-10}	7,4	5,77	1,74
Нафталин	15,29	1,3	0,59
Нафталины	5,42	2,01	7,11
Аценафтены, С _n Н _{2n-14}	4,93	0,89	4,06
Аценафтилены, С _n Н _{2n-16}	3,24	0,96	2,76
Трициклическая ароматика	2,26	0,51	1,18
Итого ароматических	54,86	68,54	
Итого нафтеновых	14,91	18,14	33,46
Среднее С алкилбензолов	-	-	13,42
Среднее С нафталинов	-	-	13,39

бом наибольшего давления пузырьков, который является оптимальным для нефтяной практики.

Коррозионной активностью исходных компонентов профилактической смазки и антикоррозионные свойства компаундов на их основе по отношению к металлической поверхности исследовались по методике, разработанной в УГНТУ на кафедре материаловедения и защиты от коррозии.

В третьей главе изложены результаты исследований по подбору компонентного состава профилактического смазочного материала «Ниогрин» на основе новых видов сырья - побочных продуктов различных нефтехимических производств, вторичных продуктов переработки нефти.

Эксплуатация профилактических смазок в северных районах страны требует от разрабатываемых составов обеспечения низкой температуры застывания и достаточно высокого уровня вязкости. В соответствии с этим были обоснованы и разработаны технические условия на низкозастывающий профилактический смазочный материал «Ниогрин –С» (см. табл. 4.) и составлен проект технических условий на «Ниогрин» двух марок - «З» и «Л» из нового вида нефтяного сырья, представленного в табл. 5.

Таблица 4

Технические условия на профилактический смазочный материал
«Ниогрин-С» (ТУ 0258-001-48899100-2001)

Наименование показателя	Норма	Методы испытаний
Вязкость условная °ВУ при 50°С	1,1-2,0	ГОСТ 6258
Температура застывания, °С, не выше	минус 45	ГОСТ20 287 метод«Б»
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	61	ГОСТ 6356
Содержание воды, %мас, не более	1,3	ГОСТ 2477
Содержание механических примесей, %мас, не более	0,3	ГОСТ 6370

В результате исследований были определены оптимальные компонентные составы профилактического смазочного материала «Ниогрин-С», «Л», «З». В основу разработки технологии получения профилактической смазки из новых видов сырья положены депрессорные свойства тяжелых нефтяных остатков. Количество вводимого в базовую основу ТНО, являющегося депрессорным и

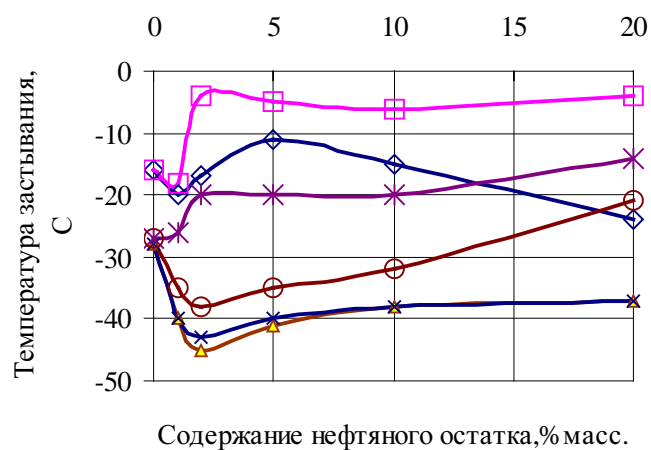
загущающим компонентом, определялось температурой застывания и вязкостью исследуемых смесей.

Таблица 5

Технические требования на разрабатываемую профилактическую смазку
«Ниогрин» из нового вида нефтяного сырья (проект)

Наименование показателя	Нормы по маркам		Методы испытаний
	Летний	Зимний	
Вязкость условная °ВУ при 50°С, в пределах	1,00÷2,00	1,00÷1,70	ГОСТ 6258
Температура застывания,°С, не выше	±0 ÷минус 10	минус 25 ÷минус 35	ГОСТ 20287 метод «Б»
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле,°С, не ниже	75	65	ГОСТ 6356
Содержание механических примесей, % мас, не более	0,3	0,25	ГОСТ 6370
Содержание воды,% мас, не более	Следы	Следы	ГОСТ 2477

Для получения профилактических составов на основе легкого и тяжелого газойлей с установки Г 43-107 первоначально приготавливались базовые смеси из исследуемых дистиллятных фракций в соотношениях 1:1 и 1:2, в которые затем вводился ТНО – гудрон с АВТМ-9 или крекинг-остаток с ТК-3 (см. рис.2). Максимальная депрессия температуры застывания исследуемых композиций достигается при 1-5%-ном содержании нефтяного остатка (рис.1). Твердые парафиновые углеводороды в газойлях каталитического крекинга образуют в системе пространственный каркас, который вызывает застывание системы. Крекинг-остаток и гудрон нарушают агрегативную устойчивость парафиновых углеводородов дистиллятной фракции. Для сравнения на рис. 1 показано, что смеси на основе дизельного топлива или легкого газойля замедленного коксования низкотемпературными свойствами не обладают. Характеристики составов разрабатываемой профилактической смазки из нового вида нефтяного сырья приводятся в табл. 6.



- ◇ Дизельное топливо и крекинг-статок
- дизельное топливо и гудрон
- ▲ Легкий газойль каталитического крекинга и крекинг-остаток"
- × Легкий газойль каталитического крекинга и гудрон
- * Легкий газойль замедленного коксования и крекинг-остаток с ТК-4
- Легкий газойль замедленного коксования и крекинг-остаток с ТК-3

Рис. 1. Зависимость температуры застывания средних дистиллятных фракций прямой перегонки и вторичных процессов от количества вводимых тяжелых нефтяных остатков

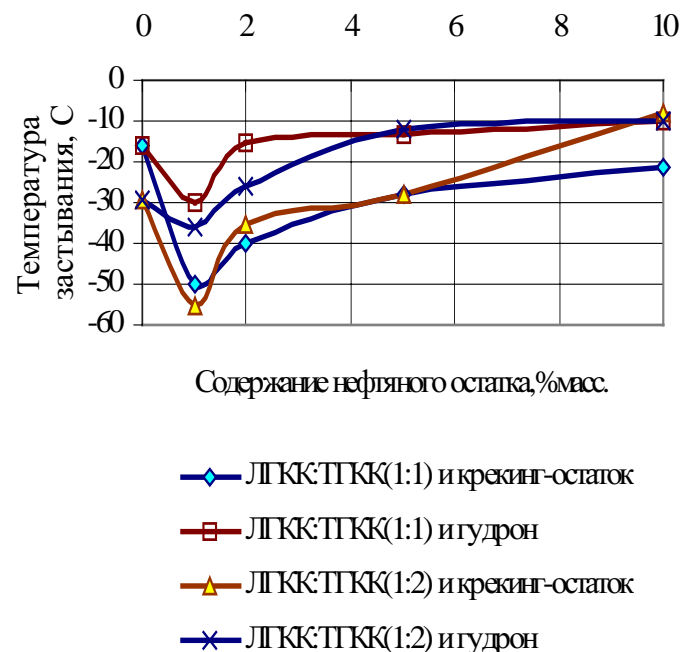


Рис.2. Зависимость температуры застывания базовой смеси (1:1 и 1:2) газойлей каталитического крекинга с установки Г 43-107 от содержания тяжелых нефтяных остатков

Исследование и регулирование депрессорного и загущающего действия тяжелых нефтяных остатков на остаточные продукты нефтехимических производств показали возможность получения низкозастывающих композиций профилактических смазочных материалов (табл. 6).

Образцы профилактического смазочного материала, полученные на базе нефтехимического сырья (печного топлива, абсорбента, кубовых остатков производства спиртов (КОС) и нефтехимии (КОН)) в смеси с мазутом, гудроном или крекинг-остатком, обладают более низкой температурой застывания и более высокой вязкостью по сравнению с образцами на основе продуктов нефтепереработки, так как они содержат в своем составе в основном спирты, альдегиды, эфиры C_4 и выше, которые обладают низкой температурой застывания и низкой испаряемостью. Следовательно, депрессорный эффект компонентов ТНО зависит не только от их природы, но и от химического состава растворяющей среды (рис.3). Уровень вязкости оказывает существенное влияние на структурообразование в жидкости и эффективность действия депрессорных присадок.

Предлагается новое решение утилизации отработанных моторных масел путем компаундирования с остаточными продуктами производства бутиловых спиртов и дальнейшего использования их в качестве профилактического смазочного материала против прилипания, смерзания и примерзания сыпучих влажных материалов к металлическим поверхностям транспортного оборудования (табл. 6).

Исследования образцов профилактической смазки на основе печного топлива в смеси с мазутом марки «100» показали, что они обладают повышенным содержанием заэмульгированной воды - до 6,0% мас., что не соответствует нормам технических условий на разрабатываемый профилактический смазочный материал. Образцы смазки, приготовленные на базе пиролизной смолы с уст. РИФ-1, проявили пожароопасные свойства и применение их в качестве профилактических смазок весьма опасно.

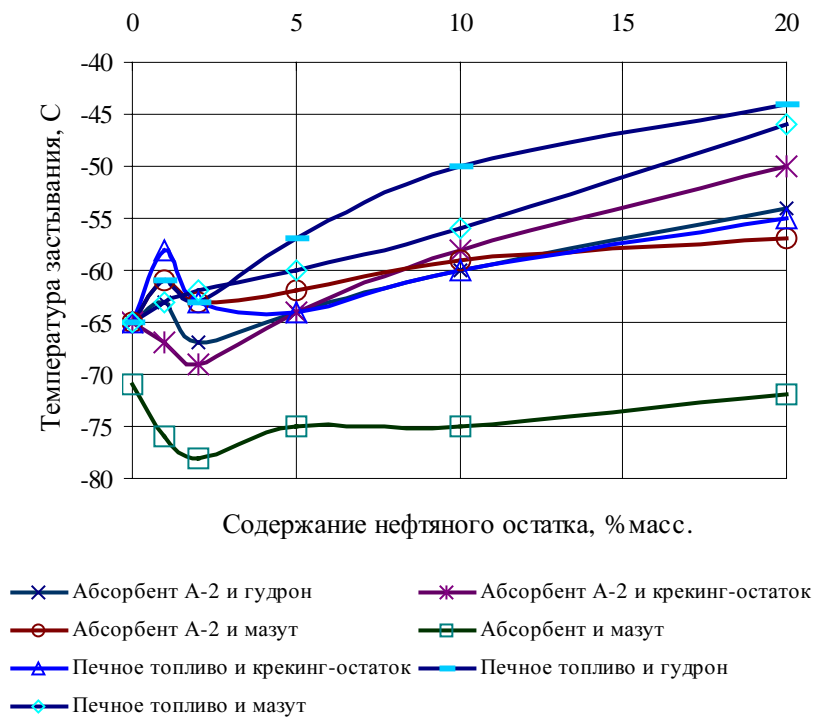


Рис. 3. Зависимость температуры застывания печного топлива и абсорбента от содержания в смесях тяжелого нефтяного остатка

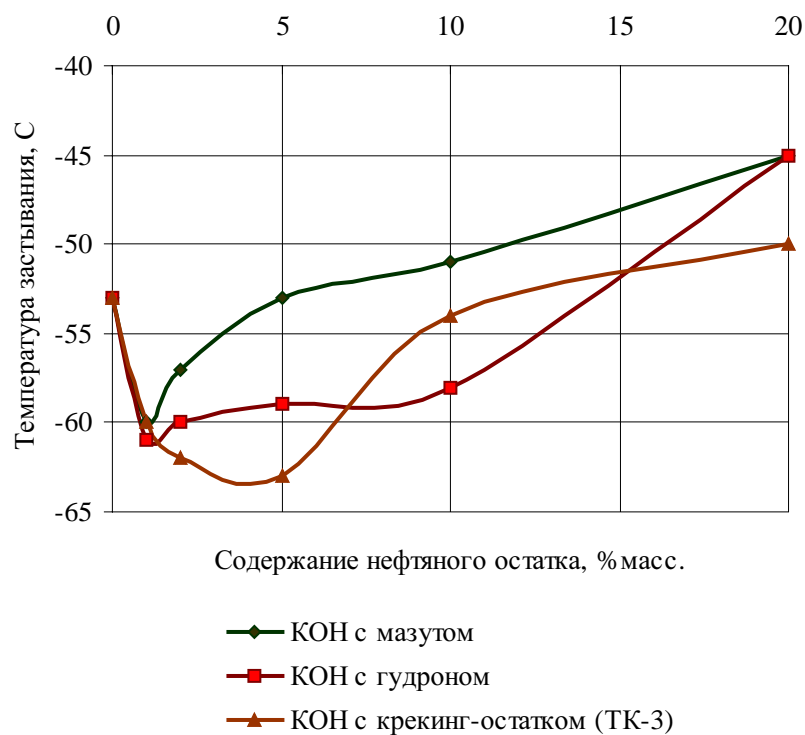


Рис. 4. Зависимость температуры застывания кубовых остатков нефтехимии от содержания в смесях тяжелого нефтяного остатка

В четвертой главе изложены результаты исследования и регулирования структурно-механических и эксплуатационных свойств образцов профилактической смазки «Ниогрин-С» из новых видов сырья.

Определение основных смазывающих характеристик – критической нагрузки и диаметра пятна износа базовых компонентов и опытных образцов по ГОСТ 9490-75 на ЧШМ-3 - показало, что увеличение содержания тяжелых нефтяных остатков в смесях существенно улучшает параметры этих характеристик (см.рис.5, 6). Сопоставление полученных данных с углеводородным составом базовых основ показало, что граничный слой смазки, образующейся на металлической поверхности, характеризуется более высокими адгезионными свойствами за счет адсорбции кислородсодержащих соединений – сложных эфиров, кислот и спиртов и присутствием в нем асфальто-смолистых соединений, которые придают граничному слою смазки высокое сопротивление сближению контактирующих тел под действием нормальной нагрузки. При формировании мультимолекулярного граничного слоя происходит чередование адсорбирующихся молекул различного вида, неактивные молекулы оттесняются в периферические области структуры.

Введение в исследуемую базовую нефтехимическую основу ТНО приводит к увеличению содержания низкомолекулярных поверхностно-активных гетеросоединений и смолисто-асфальтеновых веществ, обладающих способностью создавать хемосорбционные пленки на поверхности металла в процессе трения, что и обеспечивает улучшение смазывающих и адгезионных свойств профилактических смазок.

Это подтверждается исследованием поверхностного натяжения, краевого угла смачивания и расчетом работы адгезии изучаемых составов и их базовых компонентов, данные которых показали, что в целом смазывающие свойства базовых продуктов при вовлечении в их состав ТНО улучшаются. Образцы профилактической смазки на нефтехимической основе имеют лучшие результаты по показателю в сравнении с образцами на основе продуктов нефтепереработки – легкого газойля каталитического крекинга и дизельного топлива.

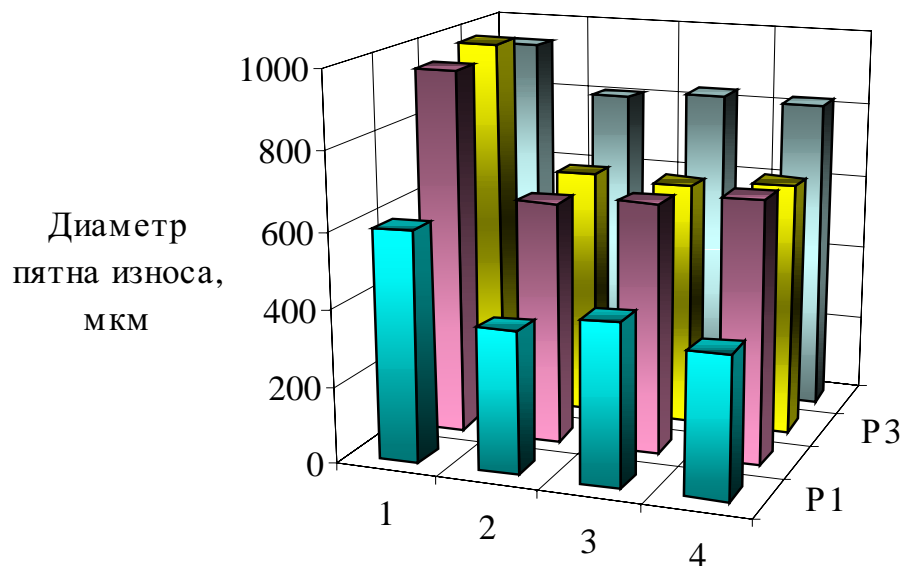


Рис.5. Сравнительная характеристика диаметра пятна износа образцов и базовых основ профилактической смазки:

Ряд 1: Абсорбент (1), абсорбент+мазут (2), абсорбент+гудрон (3), абсорбент+КО (4);

Ряд 2: Печное топливо (1), печное топливо+мазут (2), печное топливо+гудрон (3), печное топливо+КО (4);

Ряд 3: КОН (1), КОН+мазут (2), КОН+гудрон (3), КОН+КО (4);

Ряд 4: ЛГКК (1), ЛГКК+мазут (2), ЛГКК+гудрон (3), ЛГКК+КО(4)

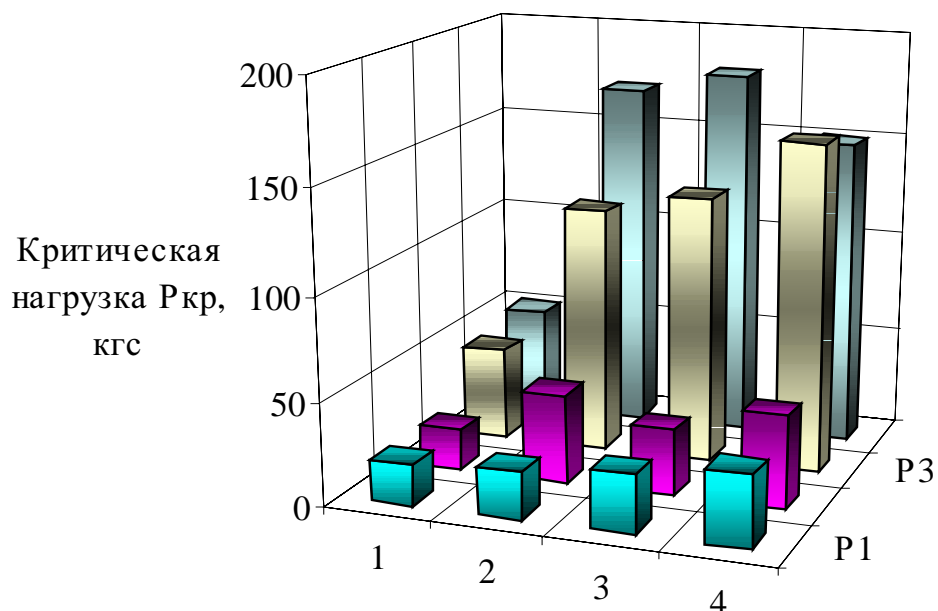


Рис.6 Сравнительная характеристика критической нагрузки образцов и базовых основ профилактической смазки «Ниогрин»:

Ряд 1: ЛГКК (1), ЛГКК+мазут (2), ЛГКК+гудрон (3), ЛГКК+КО(4)

Ряд 2: Абсорбент (1), абсорбент+мазут (2), абсорбент+гудрон (3), абсорбент+КО (4);

Ряд 3: Печное топливо (1), печное топливо+мазут (2), печное топливо+гудрон (3), печное топливо+КО (4);

Ряд 4: КОН (1), КОН+мазут (2), КОН+гудрон (3), КОН+КО (4)

Помимо высокой адгезии к металлу, профилактическое средство должно предохранять металлическую поверхность транспортного оборудования от коррозии, иметь низкую испаряемость и стабильность при хранении. Исследования коррозионной активности базовых основ и изучаемых составов по отношению к металлической поверхности показали, что образцы профилактической смазки на основе продуктов нефтепереработки и нефтехимии в своем составе имеют значительное количество углеводородов и асфальто-смолистых веществ, которые при контакте с металлической поверхностью адсорбируются на ней и образуют прочные хемосорбционные пленки предохраняющие металл от коррозии. Коэффициенты коррозии опытных образцов с течением времени изменились незначительно (рис. 7, 8), что говорит об отсутствии коррозионной активности по отношению к стальным пластинам. При визуальном осмотре на металле следы коррозии не обнаружены. Необходимость детального изучения указанных параметров профилактической смазки обусловлена спецификой их эксплуатации. Профилактическая смазка должна быть достаточно текучей, при распыливании через форсунки происходит разрушение структуры смазки, для быстрого восстановления при адсорбции на металлической поверхности профилактическая смазка должна иметь достаточно высокие структурно-механические свойства. Анализ полученных на Реотест-2 данных показывает, что разрабатываемые и опытные образцы профилактической смазки в исследуемом интервале температур (от 20 до минус 45 °С) являются вязкопластичными жидкостями. Для полученных композиций были построены графики зависимости структурных вязкостей η_{\max} ; η_{\min} ; $\eta_{\text{эфф}}$ от температуры. Представленные зависимости характеризуются наличием экстремумов, свойственных фазовым переходам углеводородных дисперсных систем. Все исследуемые смеси на нефтяной и нефтехимических основах при содержании от 1 до 20% ТНО, в области положительных и отрицательных температур, являются слабо-структурированными дисперсными системами. Они по своим прочностным и вязкостным характеристикам

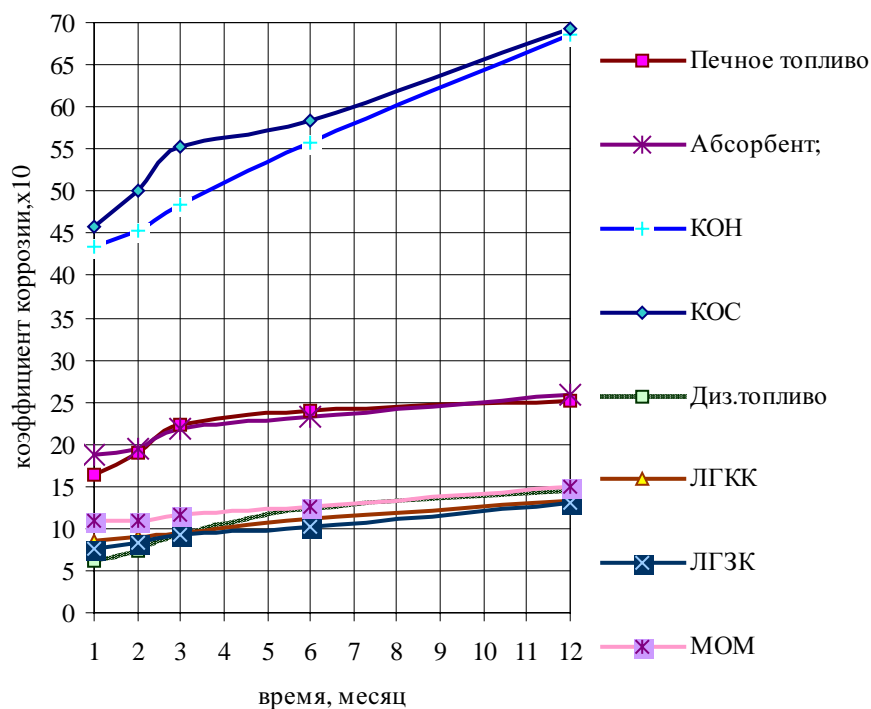


Рис. 7 Влияние базовой основы профилактической смазки на коррозию металлической поверхности

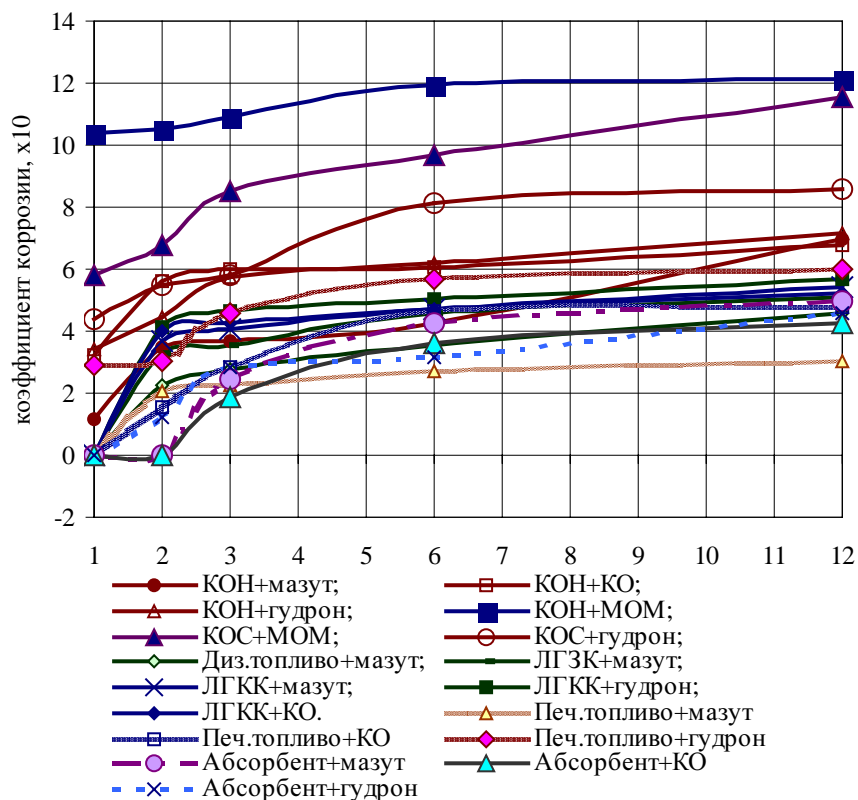


Рис. 8 Коррозия металлической поверхности под воздействием образцов профилактической смазки «Ниогрин-С» на базе продуктов нефтехимии и нефтепереработки

приближаются к ньютоновским жидкостям - предел текучести равен нулю. Однако при понижении температур от 20 до 40°С происходит образование структуры и усиление структурно-механических свойств, которые способствуют формированию прочных граничных слоев из профилактических смазок, обладающих свойствами неньютоновских жидкостей, на металлической поверхности думпкаров. Это подтверждается довольно высокой величиной минимальной структурной вязкости, пологостью вязкостно-температурной кривой в диапазоне испытываемых температур.

Пятая глава посвящена разработке технологии получения профилактической смазки «Ниогрин» трех марок – «летний», «зимний» и «северный» на основе новых видов сырья - побочных продуктов нефтехимических производств, вторичных продуктов нефтепереработки. Разработаны технологический регламент на получение профилактической смазки «Ниогрин-С», а также принципиальная технологическая схема получения профилактической смазки.

Внедрение в производство технологии получения профилактической смазки приведет к расширению их ресурсов, позволит снизить потребление дефицитного нефтяного сырья и приблизить их производство к местам потребления.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Исследования физико-химических и структурно-механических свойств побочных продуктов нефтехимической промышленности (печного топлива, абсорбента, кубового остатка нефтехимии, кубовых остатков производства спиртов), а также вторичных продуктов нефтепереработки, подтвердили принципиальную возможность их использования в качестве базовых основ при производстве низкозастывающих профилактических смазывающих материалов.
2. Анализ группового углеводородного состава базовых основ профилактической смазки показал, что хорошие низкотемпературные характеристики обусловлены своеобразием химического состава и молекулярной структуры побочных продуктов нефтехимического производства: практически полным отсутствием в них парафиновых углеводородов (0...3,62%), низким содержанием

циклопарафинов (7,51...12,37%), высоким содержанием ароматических углеводородов, в том числе алкилбензолов (23,52...62,87%), и смешанных нафтоароматических углеводородов – инданов, тетралинов (13,31... 26,61%).

3. Изучение поверхностных и смазочных свойств кубовых остатков нефтехимии и композиций на их основе показало, что хорошие адсорбционные и эксплуатационные свойства продуктов этого класса обусловлены высоким содержанием в них кислородсодержащих соединений: спиртов (25% об.), альдегидов (24% об.), эфиров C₄ и выше (26% об.).

4. Исследованиями состава и физико-химических свойств тяжелых нефтяных остатков установлено, что они представляют собой сильно конденсированные и ароматизированные системы со значительным содержанием высокомолекулярных соединений типа полициклических ароматических углеводородов (28,17%), смол (12,58%) и асфальтенов (15,2%). Специфические особенности рассматриваемых нефтяных остатков обуславливают их эффективное использование в качестве модификаторов вязкости и температуры застывания в составе низкозастывающих смазочных материалов.

5. На основании проведенных комплексных исследований физико-химических свойств, химического и углеводородного состава изучаемых дистиллятных и остаточных продуктов разработаны оптимальные компонентные составы низкозастывающей профилактической смазки «Ниогрин-С», «З» и «Л» на базе нефтяных дистиллятных фракций и остаточных продуктов нефтехимических производств: печного топлива, абсорбента и тяжелых нефтяных остатков, содержание которых составляет от 1 до 20% масс.

6. Разработан компонентный состав профилактического смазочного материала «Ниогрин» на базе балансовой смеси легкого и тяжелого газойлей каталитического крекинга с установки Г 43-107 с лифт-реактором с тяжелыми нефтяными остатками, содержание которых составляет от 1 до 10% масс.

7. Предлагается новое решение утилизации отработанных моторных масел путем введения их в состав низкозастывающего профилактического смазочного

материала «Ниогрин-С» (до 50% мас.), получаемого на базе высококипящих побочных продуктов производства бутиловых спиртов.

8. Установлено, что оптимальная смазочная способность разрабатываемых профилактических составов достигается при введении в базовую основу ТНО в количестве 10-20 % масс. Это приводит к увеличению в составе профилактической смазки содержания поверхностно-активных гетеросоединений и смолисто-асфальтовых веществ, обладающих способностью создавать граничные пленки на поверхности металла в процессе трения, что обеспечивает высокие смазывающие и адгезионные свойства профилактических смазок. Испытания, проведенные на четырехшариковой машине трения, подтвердили высокую смазывающую способность опытных образцов профилактической смазки на нефтехимической основе их критическая нагрузка достигает 130-180 кгс, диаметр пятна износа - менее 0,68 – 0,80 мм.

9. Результаты исследований коррозионного влияния продуктов нефтепереработки и нефтехимии на металлическую поверхность показали, что эти продукты не обладают коррозионной агрессивностью по отношению к металлу. При введении в исследуемые базовые компоненты профилактической смазки ТНО до 20% масс на поверхности металла образуется защитная граничная пленка способная предохранять металлическую поверхность от коррозии в течении одного года.

10. В результате проведенных исследований и испытаний разработаны новые технические условия ТУ 0258-001-48899100-2001 на профилактический смазочный материал «Ниогрин-С» (северный) с температурой застывания не выше минус 45 °С и проект технических условий на профилактическую смазку «Ниогрин» двух марок «Л» и «З» из нового вида нефтяного сырья с температурами застывания соответственно $\pm 0 \div$ минус 10°С, минус 25 \div минус 35°С.

11. Разработаны варианты технологических схем получения низкозастывающей профилактической смазки «Ниогрин-С» на базе вторичных продуктов нефтепереработки и остаточных продуктов нефтехимии. Внедрение в производство технологии получения профилактической смазки позволит расширить их ре-

сурсы за счет более рационального и эффективного использования нефтяного сырья и высококипящих остаточных продуктов нефтехимических производств, приблизить производство профилактических смазок к местам потребления.

12. Ожидаемый экономический эффект от производства низкозастывающей профилактической смазки на основе легкого газойля каталитического крекинга с установки Г 43-107 составит 1435194,3 тыс.руб.

РАБОТЫ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Пат. РФ № 2190654, С 07 К 3/18, 3/22. Профилактический смазочный материал/ Н.К. Кондрашева, А.В.Трушков, Ж.Л. Миронова (РФ). - №2001125774/04; Заявлено 20.09.2001; Оpubл. 10.10.2002; Приоритет 20.09.2001//Бюл.№28.
2. Пат. РФ № 2196162, С 09 К 3/18, 3/22. Профилактический смазочный материал/ Н.К. Кондрашева, А.В.Трушков, Ж.Л. Миронова (РФ). - №2001125034/04; Заявлено 20.09.2001; Оpubл. 10.01.2003; Приоритет 12.09.2001 //Бюл. №1.
3. Кондрашева Н.К., Миронова Ж.Л., Кондрашев Д.О. Физико-механические основы получения новых смазочных составов// Наука и технология углеводородных дисперсных систем: Тез. докл. II-го Международного симпозиума. – Уфа: Государственное издательство научно-технической литературы «Реактив», 2000. Т.2. -С.15-16.
4. Миронова Ж.Л., Кондрашев Д.О., Кондрашева Н.К. Исследование реологических свойств нефтяных дисперсных систем// Нефтепереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы: Тез. докл. III Конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа: ИНХП, 2001. - С.146-147.
5. Кондрашева Н.К., Миронова Ж.Л. Разработка технологии получения профилактической смазки «Ниогрин-С» на базе нефтехимического сырья// Нефтепереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы: Тез. докл. III Конгресса нефтегазопромышленников России. –Уфа: ИНХП, 2001.-С.273-274.
6. Миронова Ж.Л., Кондрашева Н.К., Семенов Д.Г. Разработка профилактической смазки «Ниогрин-С» из отходов нефтепереработки и нефтехимии// Про-

мышленная экология. Проблемы и перспективы: Тез. докл. науч.-практич. конф. – Уфа: ИНХП, 2001.– С. 276-277.

7. Миронова Ж.Л., Кондрашев Д.О. Исследование структурно-механических свойств различных композиций профилактической смазки «Ниогрин-С»// Промышленная экология. Проблемы и перспективы: Тез. докл. науч.-практич. конф. – Уфа: ИНХП, 2001. – С.277-279.

8. Миронова Ж.Л., Кондрашев Д.О, Кондрашева Н.К. Исследование эксплуатационных свойств профилактической смазки «Ниогрин-С»// Нефтяные топлива и экология: Тез. докл. Всероссийск. науч.-техн. конф. – Уфа: УГНТУ, 2002. – С. 30.

9. Миронова Ж.Л., Кондрашев Д.О., Кондрашева Н.К. Профилактические смазочные материалы из нового вида сырья// Нефтяные топлива и экология: Тез. докл. Всероссийск. науч.-техн. конф. – Уфа: УГНТУ, 2002. – С.31.

10.Кондрашева Н.К., Миронова Ж.Л., Кондрашев Д.О. Исследование и разработка профилактической смазки «Ниогрин-С» на основе остатков нефтепереработки и нефтехимии// Нефтепереработка и нефтехимия: Тез. докл.. науч.-практич. конф. – Уфа: ИНХП, 2002. – С.143.

11.Леванова Ю.В., Миронова Ж.Л., Кондрашева Н.К. Исследование структурно-механических свойств нефтяных дисперсных систем: Тез. докл. 52-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Уфа: УГНТУ, 2001. - С.67.

12. Пиксаева А.А., Миронова Ж.Л., Кондрашева Н.К. Исследование и подбор компонентного состава профилактической смазки «Ниогрин-С»: Тез. докл. 52-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Уфа: УГНТУ, 2001.- С.66.

13.Кондрашева Н.К., Миронова Ж.Л., Кондрашев Д.О. Исследование и разработка профилактической смазки «Ниогрин-С» для защиты поверхности горно-транспортного оборудования от примерзания сыпучих материалов// Интервал. – 2002.- №2 (37). - С.13-16.

14. Кондрашева Н.К., Миронова Ж.Л., Кондрашев Д.О. и др. Расширение ресурсов сырья для производства профилактических смазочных материалов // Интервал.- 2002.- №3 (38). - С.30-34.
15. Миронова Ж.Л., Кондрашева Н.К., Фоломеева А.Г. и др. Исследование коррозионной активности новых профилактических смазочных материалов для обработки металлической поверхности горно-транспортного оборудования//Башкирский химический журнал.- 2002. –Т.9.- № 4. – С. 44-48.
16. Кондрашева Н.К., Миронова Ж.Л., Кондрашев Д.О. и др. Изучение поверхностных и адгезионных свойств профилактических смазочных материалов// Интервал.- 2003.-№3 (50). – С.39-43
17. Кондрашева Н.К., Миронова Ж.Л. Новая профилактическая смазка «Ниогрин» на основе вторичных газойлей и тяжелых нефтяных остатков// Нефтепереработка и нефтехимия-2003: Тез. докл.. науч.-практич. конф. - Уфа: ИНХП, 2003.-С.137-140.
18. Кондрашева Н.К., Миронова Ж.Л. Профилактическая смазка «Ниогрин» из нового вида нефтяного сырья.// Наука и образование в нефтегазовом комплексе: Тез. докл. IV Конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа: УГНТУ, 2003.- С.169.
19. Халилов И.Ф., Пономарев П.С., Миронова Ж.Л. Исследование и разработка профилактической смазки «Ниогрин» из нового вида нефтяного сырья: Тез. докл. 54-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Уфа: УГНТУ, 2003.- С.42.

Подписано к печати 26.05.03. Формат бумаги 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печать трафаретная.

Печ.листов 1,6. Тираж 90 экз. Заказ 135

Типография Уфимского государственного нефтяного технического университета

Адрес: 450062, г.Уфа, ул.Космонавтов,1.