

高效绿色多功能添加剂的研制与应用

侯建涛^{1 2 3} 赵昕楠^{1 2 3} 常云振^{1 2 3}

(1.煤炭科学技术研究院有限公司 矿用油品分院,北京 100013; 2.煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室,北京 100013;
3.国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室,北京 100013)

摘要:为实现支架水基液压液基础助剂的绿色、高效及多功能化,选择植物油基缓蚀剂,利用化学反应在原分子中引入具有润滑性的新官能团,合成了一种润滑、防锈多功能添加剂,研究显示其具有优异的润滑性和防锈性。以该添加剂为基础,设计了使用浓度 1% 的液压支架浓缩液 HFAS10-1 型号产品。结果表明,产品各指标均达到 MT 76—2011《液压支架用乳化油、浓缩液及其高含水液压液》的技术要求。此研究降低了乳化液的使用浓度,减少了煤矿井下因乳化液的排放而造成的环境破坏,符合节能减排的发展趋势。

关键词:水基液压液; 多功能添加剂; 浓缩液; 节能减排

中图分类号:TD40 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2016)06-0113-03

Development and application of efficient green lubricative and anti-rust additive

HOU Jiantao^{1 2 3} ZHAO Xinnan^{1 2 3} CHANG Yunzhen^{1 2 3}

(1. Mine Oil Products Branch, Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China;

2. National Energy Technology & Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control, Beijing 100013, China;

3. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to produce an efficient and multifunctional basic promoter of support water based hydraulic fluid, a vegetable oil based inhibitor was chosen as raw material, some new functional groups with lubricity were introduced to the raw material through chemical reaction. The product had excellent lubricity and anti-rust property. On the basis of the product, hydraulic support concentrate HFAS10-1 was designed whose concentration was 1%. The indicator of HFAS10-1 reached the coal industry standard MT 76—2011. The research reduced emulsion concentration and coal mine environmental pollution caused by emulsion discharge, it was in line with the development trend of energy saving and emission reduction.

Key words: water based hydraulic fluid; multifunctional additive; concentrated solution; energy saving and emission reduction

0 引 言

液压支架用乳化油、浓缩液等产品配制的高含水液压液是液压支架系统的“血液”,其使用性能将直接影响到采煤的安全与效率^[1-2]。而功能性添加剂是水基液压液的关键组分,是产品实现防锈、润滑、乳化功能的基础。近年来水基添加剂的发展趋势是绿色化、多功能化和高效化^[3]。水溶性多功能添加剂可以减少水基液压液中添加剂

的加入量,简化配方研制时添加剂的筛选和配伍性研究的过程,提高水基润滑液性能,符合节能环保的发展趋势。

据相关统计,我国矿区配液水质属于中硬水及以下的占 77.8%^[4],应用较为广泛的水基液压液型号为 HFAS10-5 或 HFAS10-5,其规定的使用浓度为 5%。但目前关于低浓度使用的浓缩液产品鲜有报道,因此通过开发高效多功能添加剂,提升水基液压液整体技术性能,从而降低产品的使用浓度,无论

收稿日期:2016-02-19;责任编辑:孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2016.06.022

基金项目:煤炭科学技术研究院科技发展基金资助项目(2014JC05)

作者简介:侯建涛(1983—),男,山东滨州人,助理研究员,从事矿用油品研究工作。E-mail: hjt1025@126.com

引用格式:侯建涛,赵昕楠,常云振.高效绿色多功能添加剂的研制与应用[J].洁净煤技术,2016,22(6):113-115,122.

HOU Jiantao, ZHAO Xinnan, CHANG Yunzhen. Development and application of efficient green lubricative and anti-rust additive[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(6): 113-115, 122.

从节能减排,还是降低综合采煤成本等方面,都具有重要的意义。研究人员以此为出发点,通过引入新官能团对添加剂进行改性,研制了新型高效添加剂。并以其为基础助剂,设计低使用浓度的 HFAS10-1 浓缩液产品,即配液浓度为 1%,为该类液压液产品向着低浓度方向发展进行了探索性研究。

1 高效多功能添加剂的研制

1.1 添加剂的设计合成

水溶性助剂多功能化,是利用现有的关于润滑和防锈的基本理论,选择具有适当功能基团,在一定的反应条件下,进行化学反应在其分子中引入新的官能团。

水溶性有机缓蚀剂由极性和非极性基团组成。极性基团有 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CONH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{SH}$ 等,亲水。非极性基团一般为烃基 ($\text{R}-$),亲油憎水。缓蚀剂在水溶液中,会在金属界面上发生定向吸附,形成吸附膜保护层,达到抑制腐蚀的目的^[5]。吸附趋势的大小及吸附膜牢固程度取决于添加剂分子中极性基团和非极性基团的结构,相同链长的化合物主链上接有强的极性基团越多,防锈性能越好。

有机羧酸衍生物来源广泛,制备容易,有的酸又有防锈或润滑等性能,越来越受到企业的青睐^[6-8]。因此可以选择具有合适功能团的植物油基缓蚀剂,根据分子设计观点^[9],利用化学反应在原分子中引入具有润滑性的新功能基团,用化学方法制备出同时具有优异润滑和防锈功能的添加剂,使其在水介质中既稳定存在又表现出多种功能。

添加剂合成:向含酰基羧酸的钠盐中滴加过量的酸酐进行反应,同时以液碱来调节体系的 pH 值。搅拌 2~3 h,反应结束后,滴加浓硫酸至 pH 值为 1 左右。析出的固体产物,经抽滤水洗后,真空干燥,再与醇胺反应,形成水溶性的多功能添加剂,命名为 FR-I,下同。

1.2 添加剂的性能考察

选取了几种目前水基液压液中应用较为广泛添加剂,用去离子水配液,考察了 FR-I 与各类添加剂的润滑和防锈性能的差异。

润滑性试验采用四球试验机评价。四球机的试件为 4 个直径相同的 II 级轴承钢球(直径 $\phi 12.7\text{ mm}$,材料 GCr15),按等边四面体排列。下面 3 个钢球用油盒固定在一起,以试液覆盖,通过杠杆

或液压系统由下而上对钢球施加负荷,上球在 1 400~1 500 r/min 转速下旋转,上下球之间为纯滑动摩擦。测量钢球的磨斑直径,通过查表可得出在试验条件下不发生卡咬的最高负荷,即最大无卡咬负荷 P_B 值。试验结果见表 1,各添加剂浓度均为 1%。

表 1 几种添加剂相同条件下的润滑性
Table 1 Lubrication in the same conditions of several additives

添加剂	P_B 值/N	添加剂	P_B 值/N
FR-I	470	二元羧酸盐 I	274
脂肪酸盐 I	510	二元羧酸盐 II	392
脂肪酸盐 II	549	椰油酰胺	510
磺酸基脂肪酸盐	431		

金属的磨损主要是由于接触面相对运动时摩擦力作用的结果。摩擦副间加入润滑介质,使运动的金属摩擦副表面不发生直接接触,从而降低摩擦系数,减少磨损^[10]。由表 1 可以看出 FR-I 的润滑性良好,与现用润滑剂性能相当。润滑机理研究显示,FR-I 在边界润滑条件下,摩擦副表面形成了主要由有机羧酸皂类等组成的边界膜。同时添加剂分子在金属表面发生定向吸附,极性的头部吸附在金属表面,非极性尾部拖于金属的外表,在摩擦副间形成一层排列紧密的吸附膜,所以具有很好的抗磨和减摩效果。

研究人员按照 MT 76—2011《液压支架用乳化油、浓缩液及其高含水液压力》防锈性的铸铁点滴试验方法,考查了不同防锈剂单因子状态下的防锈性,结果见表 2。

缓蚀剂按作用特征可分为阳极型缓蚀剂、阴极型缓蚀剂、混合型缓蚀剂、吸附型缓蚀剂及伴有化学反应的缓蚀剂^[11]。由表 2 可看出,FR-I 防锈性能优异,0.05% 浓度下即表现出良好的防锈性。缓蚀机理研究表明,FR-I 是一种以抑制阴阳极,且以抑制阳极为主的阳极型缓蚀剂。该型缓蚀剂主要抑制阳极过程而降低腐蚀速度。这类缓蚀剂或是直接抑制电化学腐蚀中的阳极反应,使阳极极化增大;或造成金属钝化,形成钝化膜使阳极面积减少。FR-I 含有的极性基团还能与金属离子发生螯合吸附,在金属表面形成致密化学吸附膜,防锈性能较好。

综上,添加剂 FR-I 具有优异防锈性及润滑性,

同时 FR-I 为阴离子表面活性剂, 含两亲分子, 具有一定的乳化能力, 且 FR-I 为植物油基衍生物, 绿色环保, 是优良的多功能添加剂。可以减少水基液压液中添加剂的加入量, 简化配方研制时添加剂的筛选和配伍性研究的过程。

表 2 各添加剂在不同体积分数下的防锈性
Table 2 Anti-rust property of various additives in different concentrations

添加剂	锈蚀级别				
	1%	0.5%	0.25%	0.1%	0.05%
FR-I	I	I	I	I	I
羧酸盐	I	I	I	V	—
癸二酸盐	I	I	I	I	I
醇胺	I	III	V	—	—
羧酸酰胺	I	I	I	I	II
T746	I	I	VI	—	—
多元羧酸盐	I	I	I	I	I
磺酸钠	VI	—	—	—	—
苯甲酸钠	VI	—	—	—	—
亚硝酸钠	I	VI	—	—	—
钼酸钠	I	VI	—	—	—

注: 试验结果用锈蚀级别表示: 锈蚀 0 点为 I 级, 锈蚀 1 点为 II 级, 依次类推, 锈蚀 5 点为 VI 级。

2 高效多功能添加剂 FR-I 的应用

2.1 低使用浓度浓缩液的配方设计

根据液压支架对液压传动液润滑、防锈、防腐蚀、稳定性、密封材料相容性的要求, 浓缩液配方中含有复合润滑剂、络合剂、防锈剂、缓蚀防腐剂、乳化剂、消泡剂等功能性添加剂^[12]。对于低使用浓度新型液压支架浓缩液 HFAS10-1, 配液浓度降低, 意味着功能性添加剂含量成倍增加, 从而导致体系不平衡而分层或溶质无法溶解。

本文合成的添加剂 FR-I, 高效多功能, 大幅减少了水基液压液中添加剂的加入量。本文以添加剂 FR-I 为基础, 加入复合表面活性剂起乳化作用, 同时结合调整剂、消泡剂等其他功能性添加剂, 形成了浓缩液 HFAS10-1 产品。

2.2 低使用浓度浓缩液性能评价

性能检验依据 MT 76—2011《液压支架用乳化油、浓缩液及其高含水液液》进行, 500 mg/L 硬度人工硬水配液, 高含水液液浓度为 1%。

结果显示本文研制的低使用浓度液压支架浓缩

液 HFAS10-1 的各项指标均符合煤炭行业标准 MT 76—2011 的要求。1% 配液浓度的防锈性、稳定性及润滑性优异, 能够满足低配液浓度的使用要求, 主要技术指标见表 3。

表 3 浓缩液 HFAS10-1 的主要技术指标
Table 3 The main technical indexes of HFAS10-1 concentrated solution

技术指标	检验结果	标准要求
外观	透明均一流体	透明均一流体
耐冻融性	五循环后外观恢复原状	五循环后外观恢复原状
热稳定性	无分层、析水、沉淀物或絮状物, 液面无析出物	无分层、析水、沉淀物或絮状物, 液面析出物体积分数 ≤ 0.1%
室温稳定性	无分层、析水、沉淀物或絮状物, 液面无析出物	无分层、析水、沉淀物或絮状物, 液面析出物体积分数 ≤ 0.1%
振荡稳定性	无析出物	无析出物
防锈性	无锈迹, 无色变	无锈迹, 无色变
防腐蚀性	无锈蚀, 无色变、无腐蚀	无锈蚀, 无色变、无腐蚀
密封材料相容性/%	3.5	0~6
P_B 值/N	470	≥ 392
消泡性/mL	0	≤ 2

证明本文高效多功能添加剂 FR-I, 能够提升水基液压液整体技术性能, 降低产品的使用浓度, 减少了煤矿井下因乳化液排放而造成的环境破坏。

3 结 论

1) 合成了高效多功能添加剂 FR-I, 在去离子水浓度 1% 下, P_B 值达 48 kg, 0.05% 浓度下铸铁点滴试验无锈蚀, 表明具有优异的防锈性、润滑性。

2) 以 FR-I 为基础添加剂, 设计合成了低使用浓度浓缩液 HFAS10-1。按照 1% 的性能检测, 产品满足 MT 76—2011 标准要求, 证明 FR-I 可大幅降低体系功能性添加剂的用量, 保证低使用浓度浓缩液体系的各项性能。

3) 高效多功能添加剂 FR-I, 可有效提升水基液压液整体技术性能, 降低产品的使用浓度, 减少了煤矿井下因乳化液排放而造成的环境破坏, 符合节能减排的发展趋势。

(下转第 122 页)

- [23] 白冰, 李小春, 刘延锋, 等. 中国 CO₂ 集中排放源调查及其分布特征[J]. 岩石力学与工程学报, 2006, 25(S1): 2918-2923.
Bai Bing, Li Xiaochun, Liu Yanfeng, *et al.* Preliminary study on CO₂ industrial point sources and their distribution in China[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2006, 25(S1): 2918-2923.
- [24] 翟明洋, 林千果, 马丽, 等. 电力行业碳捕集现状和发展趋势[J]. 环境科技, 2014, 27(2): 65-69.
Zhai Mingyang, Lin Qianguo, Ma Li, *et al.* Current status and development of carbon capture in power generation industry[J]. Environmental Science and Technology, 2014, 27(2): 65-69.
- [25] 卫冬丽. 中国燃煤电厂二氧化碳排放量计算方法研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2014.
- [26] Wang Jinnan, Cai Bofeng, Zhang Lixiao, *et al.* High resolution carbon dioxide emission gridded data for china derived from point sources[J]. Environment Science & Technology, 2014, 48(12): 7085-7093.
- [27] 徐文青, 李寅蛟, 朱廷钰, 等. 中国钢铁工业 CO₂ 排放现状与减排展望[J]. 过程工程学报, 2013, 13(1): 175-179.
Xu Wenqing, Li Yinjiao, Zhu Tingyu, *et al.* CO₂ emission in iron and steel making industry and its reduction prospect[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2013, 13(1): 175-179.
- [28] 赵曼强, 李小春, 李桂菊. 中国钢铁行业 CO₂ 排放现状及电源分布[J]. 钢铁研究学报, 2012, 24(5): 1-4, 9.
- Zhao Yanqiang, Li Xiaochun, Li Guiju. Current situation of CO₂ emission and point sources distribution in china's iron and steel industry[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2012, 24(5): 1-4, 9.
- [29] 庞翠娟. 水泥工业碳排放影响因素分析及数学建模[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [30] 赵建安, 魏丹青. 中国水泥生产碳排放系数测算典型研究[J]. 资源科学, 2013, 35(4): 800-808.
Zhao Jian'an, Wei Danqing. Carbon emission factors for cement plants in China[J]. Resources Science, 2013, 35(4): 800-808.
- [31] 刘立涛, 张艳, 沈镭, 等. 水泥生产的碳排放因子研究进展[J]. 资源科学, 2014, 36(1): 110-119.
Liu Litao, Zhang Yan, Shen Lei, *et al.* A review of cement production carbon emission factors: progress and prospects[J]. Resources Science, 2014, 36(1): 110-119.
- [32] Dahowski Robert T, Li Xiaochun, Davidson Casie L, *et al.* Regional opportunities for carbon dioxide capture and storage in China: a comprehensive CO₂ storage cost curve and analysis of the potential for large scale carbon dioxide capture and storage in the people's republic of China[R]. Washington: Pacific Northwest National Laboratory, 2009.
- [33] 中国页岩气网新闻中心. 最大规模二氧化碳无水蓄能压裂作业成功[N]. 中国能源报, 2014-09-25(20).

(上接第 115 页)

参考文献 (References):

- [1] 曾拥军. 液压支架用乳化油、浓缩液的现状及发展趋势[J]. 石油商技, 2010, 28(2): 12-15.
Zeng Yongjun. The present situation and development trend of emulsified oil for hydraulic support[J]. Petroleum Business Technology, 2010, 28(2): 12-15.
- [2] 韩勇, 杜勇, 王玉超, 等. 环保型矿用浓缩液的研究与应用[J]. 煤炭科学技术, 2009, 37(6): 119-122.
Han Yong, Du Yong, Wang Yuchao, *et al.* Research and application of environmental mine concentrated liquid[J]. Coal Science and Technology, 2009, 37(6): 119-122.
- [3] 王世超. 水基金属加工液的国外现状及发展[J]. 润滑油, 1993(1): 42-46.
Wang Shichao. Current situation and development of water base metal working fluid[J]. Lubricating Oil, 1993(1): 42-46.
- [4] 赵秀琴. 水质硬度对乳化液稳定性的影响[J]. 煤炭工程师, 1994(3): 1-6.
Zhao Xiuqin. Effect of water hardness on stability of emulsion[J]. Coal Engineer, 1994(3): 1-6.
- [5] 间富富士雄. 缓蚀剂及其应用技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1984: 2-10.
- [6] Watanabe S, Fujita T, Yoneshima T. New additives derived from fatty acids for water-based cutting fluids[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1985, 62(1): 125-127.
- [7] Tomoda H, Sugimoto Y, Tani Y, *et al.* Characteristic properties of cutting fluid additives derived from the reaction products of hydroxyl fatty acids with some acid anhydrides[J]. Journal of Surfactants & Detergents, 1998, 1(4): 533-537.
- [8] Fukutani Yasuo, Fukutani Kikuko, Wada Yukio, *et al.* Rust preventive: US6488749[P]. 2002-09-10.
- [9] 刘忠, 梅焕谋. 水溶性润滑添加剂的分子设计浅说[J]. 润滑与密封, 1995(3): 31-34.
Liu Zhong, Mei Huanmou. Molecular design of water soluble lubricating additives[J]. Lubrication Engineering, 1995(3): 31-34.
- [10] 曼格 T, 德雷泽尔 W. 润滑剂与润滑[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [11] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [12] 许海霞, 王义民, 姚元书, 等. 新型合成液压支架用浓缩液的研究[J]. 煤炭学报, 2004, 29(4): 487-491.
Xu Haixia, Wang Yimin, Yao Yuanshu, *et al.* Study on the newly type of synthetically concentrate hydraulic fluid used in powered support[J]. Journal of China Coal Society, 2004, 29(4): 487-491.