

УДК 62.784.4 (088.8)

И.А. Ощепков

ХИМИЧЕСКИЕ ИНГИБИТОРЫ ПРИЛИПАНИЯ И ПРИМЕРЗАНИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ К МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ПОВЕРХНОСТИЯМ КУЗОВОВ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

Природные глинистые минералы широко используются в качестве сырья в различных отраслях промышленности: цементной – при производстве цементного клинкера; керамической – при изготовлении фарфора, фаянса, огневого припаса; стройиндустрии – при получении красного глиняного кирпича, керамзита; в металлургии и машиностроении – при приготовлении формовочных земель для литьевых форм, а также в составе смесей для обработки лотков, предназначенных для выдачи чугуна и шлака из доменных печей, стали и цветных металлов, шлаков из плавильных печей. Наряду с этим при разработке месторождений полезных ископаемых, особенно открытым способом, образуются значительные объемы глин и глинистых горных пород.

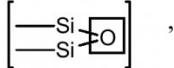
При перевозках глинистых минералов и горных пород, их содержащих, железнодорожным транспортом имеют место их прилипание и примерзание к металлическим поверхностям кузовов транспортных средств, что создает трудности при разгрузке. Одним из путей ингибирования процессов прилипания и примерзания глинистых минералов является обработка внутренних поверхностей кузовов транспортных средств перед их погрузкой специальными химическими продуктами. В зарубежной и отечественной практике известно применение для подобных целей, например, одноатомных и многоатомных спиртов, керосина, солярного и трансформаторного масел и других продуктов органического и нефтехимического синтеза. Многие из применяемых химических продуктов являются но-

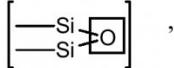
сителями отрицательных свойств и качеств в большей степени, чем положительных. Такие применяемые в России вещества (или смеси веществ) как кубовые остатки спиртовые (КОС), кубовые остатки ректификации (КОР), «Северин», «Ниогрин» и им подобные не только дорогостоящие, но и пожаро-, и взрывоопасные, а также особоопасные по токсикологическим показателям. При работе с вышеизложенными веществами требуются специальные меры техники безопасности и производственной санитарии, обуславливающие непроизводительные материальные затраты.

Для решения проблемы предотвращения прилипания и примерзания глинистых минералов к поверхностям кузовов транспортных средств с помощью химических продуктов – ингибиторов и выбора среди них перспективных, удовлетворяющих технологическим и экологическим требованиям, необходимо знание явлений, происходящих на границах раздела фаз «Твердое тело – Вода (В) – Твердое тело» (Т – В – Т).

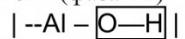
В результате контакта воды жидкой фазы (ВЖ), содержащейся в глинистых минералах, с поверхностью, например, кузовов транспортных средств, происходит смачивание этой поверхности, если она не покрыта гидрофобным веществом. Межкристаллитная вода, содержащаяся в открытых порах минералов, выдавливаемая из них при механической погрузке в транспортные средства и содержащая тонкодисперсные микрочастицы глинистых минералов, образует жидкую проливку (взвесь) между контактирующими поверхностями

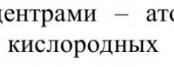
частиц глинистых «породных» минералов и материалом поверхности кузова транспортного средства. Развитая поверхность частиц с коллоидными размерами порядка $10^{-5} \div 10^{-7}$ см на границах раздела фаз Т – ВЖ – Т обладает специфическими свойствами – значительной свободной поверхностной энергией и, благодаря этому, термодинамической неустойчивостью – стремлением к контактному взаимодействию частиц между собой, а также в силу возросшего суммарного количества микрочастиц минералов и воды (ее молекул или ионов, поскольку глинистые минералы представляют собой электролитическую систему), приводящего к повышенному осмотическому давлению, а, следовательно, к усилинию контактного взаимодействия частиц фазы ВЖ с поверхностными центрами кристаллических решеток твердых фаз Т минералов и другой твердой фазой Т поверхности слоя кузова.

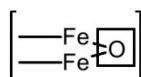
В результате действия молекулярных сил и активных центров поверхностей минералов – атомами кислорода кислородных узлов  силикатных фрагментов (фаза Т1) –



атомами водорода  гидроксильных узлов алюмосиликатных фрагментов (фаза Т2) –

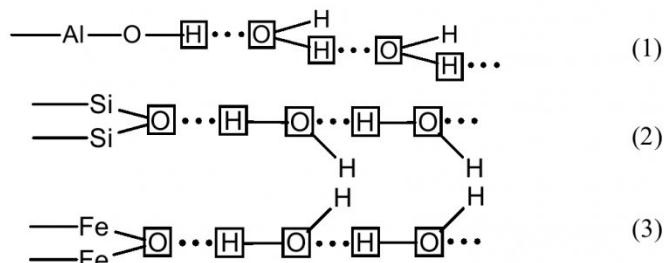


кристаллических решеток глинистых минералов, а также активными центрами – атомами кислорода кислородных узлов  железоксидного поверхностного слоя стальных стенок транспортных средств (фаза 3) –



изменяются структура и механические свойства прилегающих слоёв воды по сравнению с её объёмными свойствами. Си-

T2 – В и T3 – В распространяются вглубь водной фазы В путём образования водородных связей (...) между молекулами воды и атомами водорода гидроксильных узлов фазы T2 (1) либо атомами кислорода кисло-



ловые центры от границ поверхности раздела фаз T1 – В,

родных узлов фазы T1 (2) кристаллической решётки, напри-

мер, каолинита $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, а также между атомом водорода воды и атомом кислорода кислородного узла оксида железа фазы T3 (3) образовавшегося ранее при поверхностной коррозии стали, создавая своеобразные оболочки (слои а, б, в – рис.1) возле поверхностей раздела фаз T1 – В, T2 – В, T3 – В.

На поверхностях частиц глинистых минералов и материала стенок транспортных средств образовавшиеся гелеобразные слои, хотя и обладают упругостью на сдвиг и прочностью, которые обычно препятствуют действию вандерваальсовых сил притяжения, не пре-

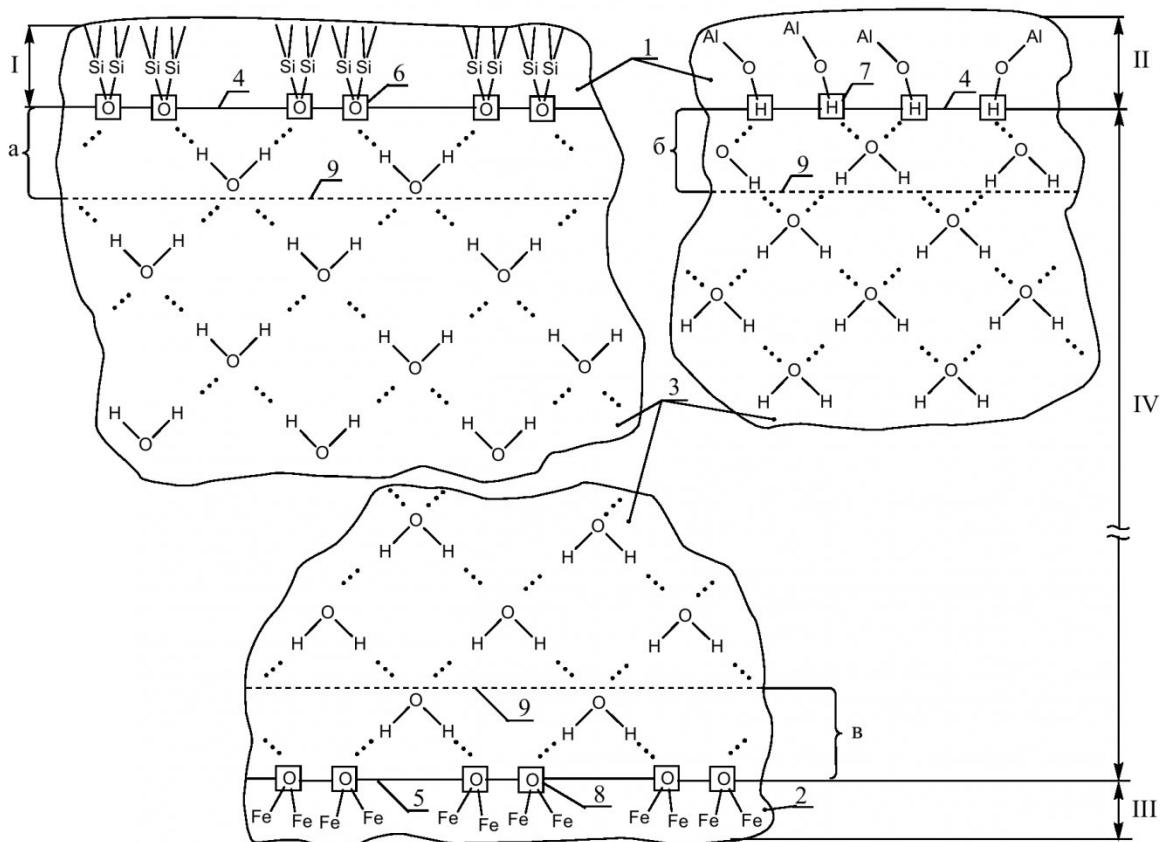


Рис. 1. Трёхфазная система T(T1, T2) – В – T(T3):

1 – твёрдая фаза – поверхностный слой кристаллической решётки каолинита; 2 – твёрдая фаза – поверхностный слой стального кузова транспортного средства; 3 – водная фаза (жидкость или лёд); 4 – граница раздела фаз T – В; 5 – граница раздела В – T; 6 – \square – активный кислородный центр силикатного узла кристаллической решётки каолинита; 7 – \square – активный водород гидроксильной группы алюминатного узла кристаллической решётки каолинита; 8 – \square – активный кислородный центр железоксидного поверхностного слоя стали; 9 – граница между адсорбированной (хемосорбированной) фазами T водой и объёмной водой; а, б, в – монослои адсорбированной воды фазами T; I, II, III – узлы силикатного, алюминатного, железистого фрагментов твёрдых фаз T1, T2, T3, соответственно, с активными адсорбционными центрами; IV – слой водной фазы с полимерной структурой воды.

дохраниют от слипания наружных слоёв образовавшихся оболочек. Это приводит к прилипанию глинистых минералов к поверхности кузовов транспортных средств.

Явление прилипания не устраниется даже в случае смачивания водой, например, атмосферных осадков поверхностей стенок и днища транспортного средства и глинистых минералов (вскрышных пород), поскольку существуют слои воды толщиной до 300 нм, которые под влиянием поверхности твёрдых тел по своим спин-решеточным релаксационным характеристикам [1] отличаются от объёмной воды. На рис.1 такой полимолекулярный водный слой, представляющий собой фазу В, обозначен цифрой IV.

Структурное взаимодействие между твёрдыми Т1, Т2, Т3 и жидкой В фазами системы Т – В – Т с распространением его в сторону объёмной воды можно представить в виде полимерной структуры, формирующющейся путём взаимодействия концептуальных фрагментов водных структур либо с кислородом и водородом кристаллических структур алюминатного (1), либо силикатного (2) фрагментов алюмосиликатного минерала и с кислородом железоксидного центра поверхности стального кузова (3). Это приводит к прилипанию глинистых минералов при положительных температурах окружающего атмосферного воздуха, а при отрицательных температурах – к их примерзанию к стенкам и днищам кузовов транспортных средств. При отрицательных температурах водная жидккая фаза ВЖ преобразуется в водную твёрдую (ледяную) фазу ВТЛ с более высокой, чем в жидкой фазе, степенью полимеризации. Образующиеся водородные связи приводят к такому расположению молекул воды, при котором они соприкасаются друг с другом своими разноименными полюсами. Молекулы образуют слои, причём каждая из них связана с

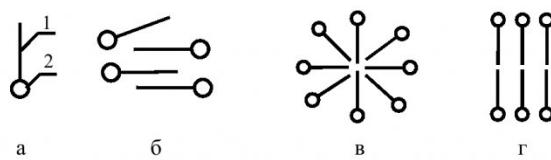
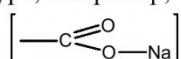


Рис. 2. Ди菲尔ные молекулы и их состояния в водных растворах:
а - ди菲尔ная молекула (1 – гидрофобная группа, 2 – гидрофильтная группа); б - молекулярный раствор; в, г – коллоидные растворы со сферическими (в) и с пластинчатыми (г) мицеллами.

тремя молекулами, принадлежащими к тому же слою, и с одной – из соседнего слоя. Структура льда (фаза ВТЛ) принадлежит к наименее плотным структурам воды, в нём существуют пустоты, размеры которых превышают размеры молекулы воды. При замерзании воды образующийся лёд увеличивается в объёме примерно на 9%. При этом возникает давление расширения, вследствие которого усиливается сцепление (примерзание) минералов к поверхностям стенок и днищ транспортных средств.

Из химических продуктов, пригодных для применения в качестве ингибиторов процессов прилипания и примерзания глинистых минералов к внутренним поверхностям кузовов транспортных средств, предпочтение было отдано веществам с поверхностно-активными свойствами (ПАВ), способных к мицеллообразованию – формированию в присутствии воды мицеллярных коллоидов. Образование мицеллярных коллоидов характерно для химических веществ, состоящих из ди菲尔ных молекул – с сильнополярной (гетерополярной) или гидрофильтной группой в структуре, например,



и углеводородной или гидрофобной группой, например, $[\text{CH}_3 \text{---} (\text{CH}_2)_n$

–]. Эти группы образуют в молекулярном водном растворе агрегаты молекул – мицеллы сферической или пластинчатой форм (рис.2) с размерами $10 \div 10^2$ нм.

Зависимость растворения мицеллообразующего ПАВ от температуры представляет собой диаграмму состояния с тройной точкой Крафта, приведенную на рис.3 для валерата натрия – одного из компонентов ПАВ, входящих в состав разработанного на основе побочных продуктов химического производства одного из предприятий Кузбасса дешёвого средства для ингибирования прилипания и примерзания глинистых минералов к металлическим поверхностям.

Компоненты – ПАВ, входящие в состав ингибитора, хорошо растворимы в воде, диссоциируют в водной среде на ионы, что, согласно закону электролитической диссоциации, приводит к увеличению

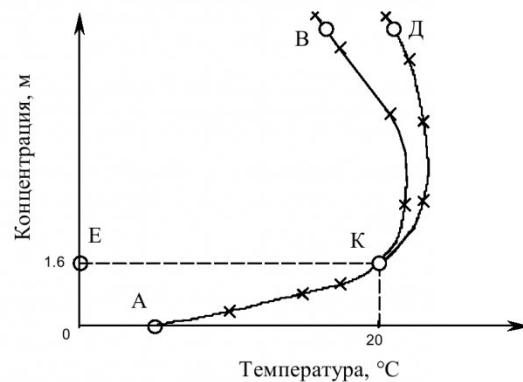


Рис. 3. Фазовая диаграмма и точка Крафта (К) водного раствора ди菲尔ной молекулы ПАВ: Е – показатель критической концентрации мицеллобразования. Линии: АК – молекулярная растворимость вещества; КВ – фазовый переход «макрофаза ПАВ – мицелла»; КД – фазовый переход «мицелла – молекулярный раствор».

ионной силы раствора и как следствие – к росту осмотического давления. При этом молекулы, ионы средства вытесняют молекулы, ионы воды с поверхностей глинистых минералов и стенок, днищ транспортных средств в объём жидкой фазы водного раствора средства. Температура кристаллизации воды в среде понижается от 0°C до минус 35-40°C в зависимости

от концентрации его в водном растворе.

Химический ингибитор испытан в лабораторных условиях, технология применения реализована при вывозе влажных глинистых вскрышных пород в думпкарах в тёплые и холодные периоды года в условиях Сибири – на одном из угольных разрезов Кузбасса. Ингибитор непожароопасен, является пасси-

ватором коррозии металлов и сплавов, по токсикологическим показателям 4-х бальной шкалы относится к 4 классу – «вещества малоопасные». Технические условия на применение согласованы с Минздравом России. Разработка защищена авторскими свидетельствами на изобретения (а.с. №№ 1373713, 180750).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wocssner D.E. Mass spectrometry and NMR Spectroscopy in pesticide chemistry / Eds R. Haguc, F.C. Biros. –New York: Flenum press, 1974. – 347 p.

□ Автор статьи:

Ощепков

Иван Аввакумович

- канд. техн. наук, ст. научн. сотр., научн.-руков. отраслевой научно-исследовательской лаборатории охраны окружающей среды КузГТУ, доц. каф. технологии основного органического синтеза