

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 620.197

СОЗДАНИЕ ЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

канд. техн. наук *И.В. ДРЕБЕНКОВА*, канд. техн. наук *Т.Я. ЦАРЮК*, *И.П. ФАЛЮШИНА*
(Институт проблем использования природных ресурсов и экологии НАН Беларуси, Минск)

Исследуются защитные композиции олеиновой кислоты и товарных присадок для минеральных масел различного функционального назначения. Обоснован выбор наиболее приемлемой из них для создания комбинированного маслорастворимого ингибитора коррозии. С помощью адаптированного метода рефрактометрии выявлен экстремальный характер зависимости коэффициентов рефракции от соотношения исходных компонентов защитных композиций, свидетельствующий о возможности их синергизма. Проведена экспресс-оценка защитной эффективности исследуемых композиций в электролите электрохимическим методом, данные которой подтверждают выдвинутое предположение. Представлены результаты исследований вытесняющих свойств, моющей способности и защиты эффективности композиций олеиновой кислоты и товарных присадок различного типа. Установлено, что для модификации олеиновой кислоты наиболее приемлемой является сульфонатная присадка СК. Разработан комбинированный маслорастворимый ингибитор коррозии, представляющий собой сочетание олеиновой кислоты и присадки СК в соотношении с максимальным проявлением функциональных свойств.

Введение. Консервационные материалы на нефтяной основе из-за своей относительно низкой стоимости, технологичности в условиях применения и достаточно высокого уровня защитных свойств в различных средах находят широкое применение для временной противокоррозионной защиты металлических изделий от атмосферной коррозии. К их числу относятся консервационные масла, смазки и пленкообразующие ингибированные нефтяные составы. Для обеспечения необходимого уровня эксплуатационных параметров в состав консервационных материалов вводят маслорастворимые ингибиторы коррозии, в качестве которых чаще всего используют алифатические и ароматические соединения, имеющие в своем составе атомы азота, серы и кислорода. Известно, что для этих целей широко используются жирные кислоты, которые, однако, обладают недостаточным уровнем защитных свойств, предъявляемых к современным ингибиторам коррозии.

Наиболее перспективным способом повышения защитной эффективности маслорастворимых ингибиторов коррозии является создание композиций на основе компонентов, способных к синергетическому усилению функциональных свойств. При совмещении маслорастворимых поверхностно-активных веществ (ПАВ) – ингибиторов коррозии донорного, акцепторного и экранирующего действия – на освобожденной от воды поверхности металла происходит сорбция ингибиторов адсорбционно-хемосорбционного типа, причем при сочетании донорных и акцепторных создаются наиболее благоприятные условия для создания прочных хемосорбционных пленок как на отрицательных участках металла, так и на положительных, с последующей защитой этих пленок более толстыми слоями ингибиторов экранирующего типа [1]. При разработке комбинированных ингибиторов коррозии путем сочетания ПАВ различного химического строения возможно и межмолекулярное, и химическое взаимодействие, приводящее к образованию новых продуктов, обладающих большей, чем исходные компоненты, ингибирующей эффективностью.

Цель работы и задачи исследования. Исходя из изложенного цель настоящей работы – исследование возможности создания защитных композиций путем сочетания олеиновой кислоты (ОК) с товарными присадками различного типа для минеральных масел. Для достижения поставленной цели потребовалось:

- обосновать выбор товарных присадок для минеральных масел, способных к синергетическому взаимодействию с ОК;
- исследовать влияние изопроцентных композиций ОК с товарными присадками для минеральных масел различного функционального назначения на изменение коэффициентов рефракции;
- изучить зависимости электрохимических характеристик стали от соотношения компонентов в изопроцентных композициях ОК и товарных присадок различного типа;
- провести оценку вытесняющих свойств, моющей способности и защитной эффективности изопроцентных композиций ОК и товарных присадок в минеральном масле;
- установить оптимальные соотношения ОК и товарных присадок для защитных композиций;
- выбрать наиболее эффективную из исследуемых защитных композиций;
- исследовать функциональные свойства разработанного ингибитора коррозии в сравнении с зарубежными аналогами.

Объекты исследований. Для создания защитных композиций в данном случае использовали ОК марки Б 115 ТУ 9145-172-4731297-94.

В работе [2] в результате анализа химической структуры (наличия функциональных групп), изучения обеспеченности сырьем и производственной базой, а также исследования вытесняющих, моющих и защитных свойств товарных присадок для минеральных масел различного типа ОАО «Нафтан» установлено, что наиболее приемлемыми из них для повышения уровня защитной эффективности жирных кислот являются:

- сукцинимидная СИ – 40...50 %¹ раствор алкилсукцинимида в масле. Является имидопроизводным янтарной кислоты. Обладает высокими диспергирующими свойствами, хорошей растворимостью в маслах, что обусловлено наличием высокомолекулярного углеводородного радикала;

- алкилфенольная АА – смесь гомологов фенола орто- и параориентации, получаемая алкилированием фенола изобутиленом, хлорпарафином и др. Используется в качестве сырья для производства присадок к моторным маслам;

- сульфонатная СК – коллоидная дисперсия карбоната кальция в масле, стабилизированная сульфатом кальция. Изготавливается путем сульфирования алкилированного бензола с последующей нейтрализацией его гидроокисью кальция. Применяется в качестве детергентной присадки моторных масел и защитного компонента комбинированных ингибиторов коррозии для консервационных материалов различного назначения. Активным началом СК является алкилбензолсульфонат кальция.

Объектами исследований являлись защитные композиции ОК и вышеперечисленных товарных присадок различного типа в индустриальном масле И-20А в суммарной концентрации 10 %. Синтез композиций проводили при 120 °С.

Для установления уровня защитной эффективности разработанного ингибитора коррозии по сравнению с зарубежными использовали товарные российские присадки последнего поколения Мифол и СД-11.

Результаты исследований. Для установления возможности синергизма ОК с вышеперечисленными присадками предложен метод рефрактометрии. Сущность этого метода заключается в оценке отклонения величины показателя преломления от аддитивности изопроцентных композиций исследуемых объектов [3].

В результате проведения оценки коэффициентов рефракции испытуемых изопроцентных композиций установлен экстремальный характер зависимости этих коэффициентов от соотношения компонентов, входящих в составы исследуемых композиций. Это обстоятельство позволило сделать вывод, что между ОК и товарными присадками имеет место химическое или межмолекулярное взаимодействие, что может при оптимальных соотношениях оказать заметное влияние на уровень их объемной и поверхностной активности (рис. 1).

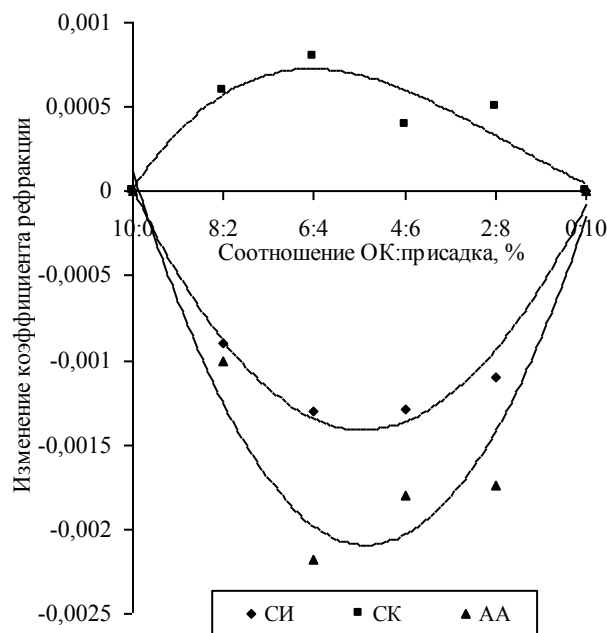


Рис. 1. Влияние изопроцентных композиций ОК и присадок в масле И-20А на изменение коэффициентов рефракции

¹ здесь и далее по тексту % по массе.

Приведенные результаты рефрактометрических исследований характеризуют механизм взаимодействия защитных компонентов в объеме. Между тем их функциональные свойства проявляются на поверхности металла, под действием силового поля которого возможна перестройка образовавшейся в объеме структуры их ассоциатов и изменение соотношения, обеспечивающего максимум защитных свойств.

Для экспериментального подтверждения этого предположения использован экспресс-метод оценки защитной эффективности консервационных материалов, в основу которого положено определение изменения потенциала металла под защитной пленкой при погружении в электролит (искусственная морская вода при 20 °С). Результаты электрохимических испытаний защитных свойств изопроцентных композиций ОК : присадка приведены на рисунке 2.

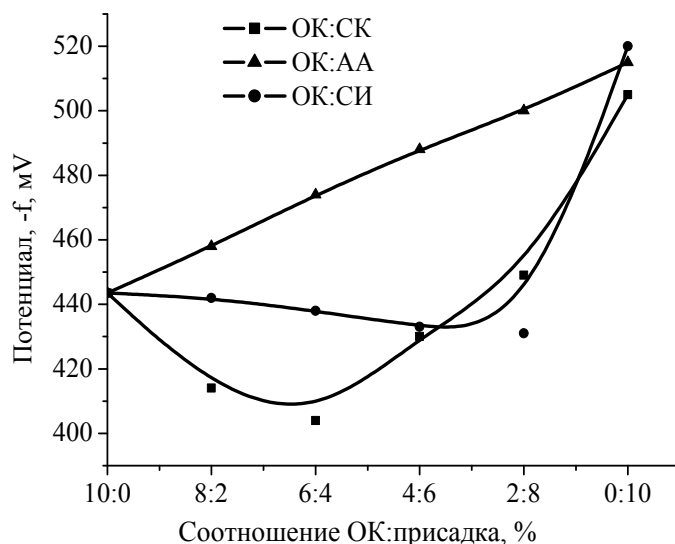


Рис. 2. Влияние изопроцентных композиций ОК : присадка в И-20А на изменение электродного потенциала

Испытаниями исследуемых изопроцентных композиций установлено, что в композициях с присадками СИ и СК имеют место экстремальные зависимости, с АА – линейная. Экстремумы полученных данных находятся в соотношениях, %, ОК : СИ = 2 : 8; ОК : СК = 6 : 4.

Для уточнения результатов предварительной оценки защитной эффективности изопроцентных композиций ОК с вышеперечисленными присадками в масле исследованы их функциональные свойства прямыми методами испытаний, в максимальной мере приближенным к естественным условиям. Методы исследований изложены в работе [2]. Испытания вытесняющих, моющих и защитных свойств в среде электролита проводили при температуре окружающей среды, защитной эффективности в сернистом ангидриде – при 40 ± 2 °С.

В результате изучения вытесняющих свойств изопроцентных композиций ОК и СИ установлено, что они возрастают с увеличением содержания ОК. Полное вытеснение воды с поверхности металла обеспечивается при содержании ОК более 2 %, бромистоводородной кислоты – более 6 %.

Моющая способность исследованных композиций и в статических, и в динамических условиях характеризуется экстремальными зависимостями. Необходимо отметить, что в первом случае наблюдается синергизм, а во втором – антагонизм этих свойств, что можно объяснить различным механизмом их проявления в объеме и потоке. В статических условиях максимальный коэффициент изменения моющих свойств находится в соотношении, %, ОК : СИ = 4 : 6, в динамических – соответственно 6 : 4 – минимальный.

Характер изменения защитных свойств исследованных композиций зависит от типа коррозионной среды (рис. 3). Так, при воздействии сернистого ангидрида защитная эффективность композиций снижается с увеличением концентрации СИ, в электролите происходит некоторое ее повышение при соотношении, %, ОК : СИ = 2 : 8.

Анализ результатов исследований вытесняющих, моющих и защитных свойств данных композиций показал, что модификация ОК присадкой СИ нецелесообразна, поскольку ее введение не приводит к заметному повышению эффективности ОК.

Оценкой вытесняющей способности изопроцентных композиций ОК и присадки АА установлено, что даже 2 % ОК обеспечивает этим композициям способность полностью вытеснять бромистоводородную кислоту и воду с поверхности металла.

Моющие свойства исследованных композиций имеют экстремальный характер. При соотношении, %, ОК : АА = 4 : 6 в статических условиях наблюдается минимум моющей способности, динамических – максимум. Заметим, что, в отличие от композиций ОК с присадкой СИ, в данном случае синергизм проявляется в динамических условиях, антагонизм – в статических.

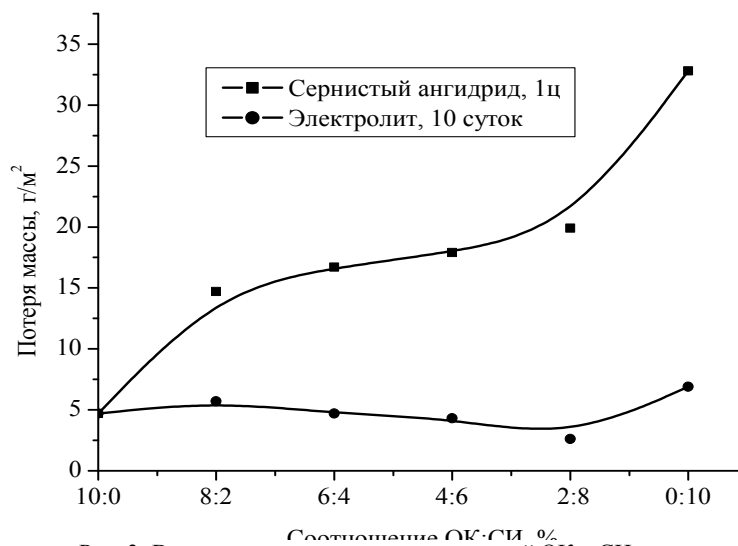


Рис. 3. Влияние изопроцентных композиций ОК и СИ в масле на защитные свойства

Результаты оценки защитных свойств композиций ОК и АА представлены на рисунке 4. Защитная эффективность этих композиций в электролите характеризуется линейной зависимостью, что подтверждают результаты, полученные косвенным методом оценки электродного потенциала. В сернистом ангидриде защитные свойства композиций также снижаются при повышении содержания АА.

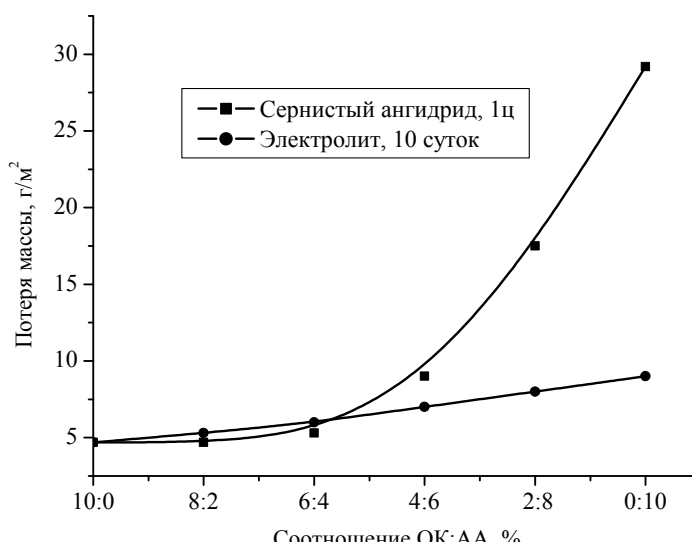


Рис. 4. Влияние изопроцентных композиций ОК и АА в масле на защитные свойства

Полученные данные свидетельствуют о нецелесообразности использования в качестве модификатора ОК присадки АА, поскольку синергетического усиления защитной эффективности не происходит.

Изучением вытесняющих свойств композиций ОК и СК установлено, что введение более 4 % СК приводит к резкому падению их способности вытеснять бромистоводородную кислоту и воду.

Моющие свойства этих композиций носит экстремальный характер. При соотношении, %, ОК : СК = 4 : 6 в статических условиях наблюдается минимум моющей способности, динамических – максимум.

Защитная эффективность исследованных композиций характеризуется экстремальными зависимостями (рис. 5). При воздействии сернистого ангидрида и в электролите минимумы потери массы стали имеют место при соотношении, %, ОК : СК = 6 : 4. Показано, что при сочетании этих компонентов наблюдается синергизм защитных свойств.

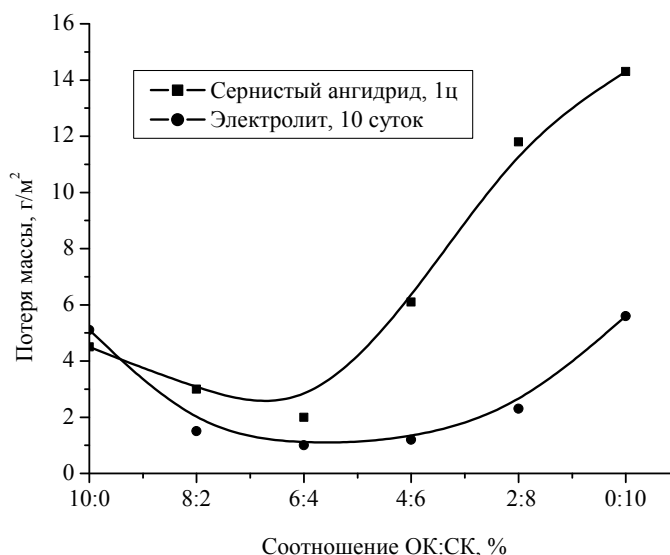


Рис. 5. Влияние изопроцентных композиций ОК и СК в масле на защитные свойства

Предполагаемый механизм взаимодействия компонентов в данной композиции заключается во взаимодействии ОК с карбонатом кальция, в результате чего происходит разрушение мицелл присадки СК и выход ионов Ca^{+2} из их структуры с максимумом образования кальциевых солей олеиновой кислоты при соотношении, %, ОК : СК = 6 : 4. Эти соли являются акцепторами электронов и способны адсорбироваться на катодных участках защищаемого от электрохимической коррозии металла.

Коэффициенты синергизма функциональных свойств по потере массы стали рассчитывали по отношению теоретической (аддитивной) зависимости к полученной экспериментальным путем. Расчет коэффициентов синергизма защитной эффективности композиций ОК и СК показал, что при соотношении, %, ОК : СК = 6 : 4 они являются максимальными и составляют для сернистого ангидрида – 2,8, для электролита – 5,2.

Результаты сравнительной оценки вытесняющей способности и защитных свойств разработанного и широко применяемых в России ингибиторов коррозии Мифол и СД-11 в концентрации 10 % в И-20А приведены в таблице.

Результаты сравнительных испытаний разработанного и товарных маслорастворимых ингибиторов коррозии в 10 % концентрации в минеральном масле

Ингибитор	Сернистый ангидрид, 1 цикл, сталь 10			Электролит, 10 суток, сталь 10			Площадь коррозионного поражения, %	
	ППК, циклы	потеря массы, г/м ²	площадь поражения, %	ППК, сутки	потеря массы, г/м ²	площадь поражения, %	НВг	вода
Масло без ингибитора	0,05	46,3	98,0	0,08	16,9	98,0	85,0	60,0
ОК : СК = 6 : 4	0,95	2,1	10,0	10,0	0,9	4,0	Отс.	Отс.
Товарные маслорастворимые ингибиторы коррозии								
Мифол	0,67	15,2	50,0	2,0	2,7	15,0	10,0	5,0
СД-11	0,93	3,4	15,0	10,0	1,0	6,0	0,5	Отс.

Показано, что по комплексу функциональных свойств разработанный ингибитор коррозии превосходит товарный аналог российского производства Мифол и находится на уровне СД-11.

Выводы. На основании анализа результатов проведенных исследований установлено, что оптимальные соотношения композиций ОК с присадками для минеральных масел изменяются в широких пределах и зависят от химической структуры этих компонентов, условий и механизма проявления их функциональных свойств.

Таким образом, показано, что для повышения уровня защитной эффективности ОК наиболее целесообразна ее модификация присадкой СК, сочетание с которой вызывает синергетическое усиление функциональных свойств.

Разработан комбинированный маслорастворимый ингибитор коррозии, представляющий собой соотношение, %, ОК : СК = 6 : 4 с максимальными коэффициентами синергизма и обеспечивающий высокий уровень защитных свойств. По вытесняющей способности и защитной эффективности разработанный ингибитор не уступает товарным зарубежным аналогам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шехтер, Ю.Н. Маслорастворимые поверхностно-активные вещества / Ю.Н. Шехтер, С.Э. Крейн, Л.Н. Тетерина. – М.: Химия, 1978. – 302 с.
2. Царюк, Т.Я. Товарные присадки для минеральных масел – компоненты комбинированных ингибиторов коррозии / Т.Я. Царюк, И.В. Дребенкова, В.П. Стригуцкий // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия В. Прикладные науки. – 2007. – Т. 1. – С. 129 – 132.
3. Консервационные масла с альтернативными ингибиторами коррозии / И.В. Дребенкова [и др.] // Природопользование. – 2005. – Вып. 11. – С. 191 – 198.

Поступила 09.12.2008