

УДК 620.197

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ЗАЩИТНОГО КОМПОНЕНТА КОМБИНИРОВАННЫХ МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

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

Исследованы термоокислительная стабильность, коррозионная агрессивность, защитная эффективность, эмульгирующая и вытесняющая способности олеиновой кислоты. Показано, что исследуемая кислота не оказывает отрицательного влияния на термоокислительную стабильность и антикоррозионные свойства минерального масла. Введение олеиновой кислоты в индустриальное масло значительно повышает его моющую способность как в статических, так и в динамических условиях. Установлено, что 10 % олеиновой кислоты обеспечивает полное вытеснение воды и бромистоводородной кислоты с поверхности металла и повышает защитную эффективность масла в сернистом ангидриде в 10 раз, в электролите – в 3,5 раза. В качестве недостатка олеиновой кислоты отмечена ее высокая склонность к эмульгированию.

Проведены сравнительные испытания олеиновой кислоты с маслом растворимыми ингибиторами коррозии российского производства. Получены данные, свидетельствующие о том, что по вытесняющей способности она является более эффективной, в среде сернистого ангидрида находится на уровне, однако в электролите уступает товарным аналогам. В результате проведенных исследований установлена возможность использования олеиновой кислоты в качестве защитного компонента комбинированных ингибиторов коррозии.

Введение. В качестве маслорастворимых ингибиторов коррозии используют широкий круг поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной химической структуры и механизма действия, представляющие собой органические вещества, содержащие в молекуле углеводородный радикал и одну или несколько функциональных групп [1, 2].

В качестве основных функциональных групп применяют кислород-, азот-, серо-, фосфор- и серофосфорсодержащие группы [3 – 7]. Первое место среди маслорастворимых ПАВ занимают кислородсодержащие органические соединения. Широкое применение в качестве ингибиторов коррозии находят, в том числе, и жирные кислоты.

Анализ зарубежного опыта производства маслорастворимых ингибиторов коррозии свидетельствует о том, что для создания комбинированных ингибиторов коррозии в качестве сырья широкое применение находят синтетические жирные кислоты (СЖК), объемы производства которых ежегодно сокращаются [8 – 10]. В связи с этим в зарубежной литературе неоднократно высказывались мнения о необходимости использования для производства маслорастворимых ингибиторов коррозии жирных кислот, получаемых на основе переработки растительных масел и животных жиров [11 – 15].

Для оценки возможности создания комбинированного ингибитора коррозии на основе побочных продуктов масложировых производств была исследована наиболее близкая к ним по химической структуре техническая олеиновая кислота (ОК).

В связи с тем, что ОК является ненасыщенной, она должна обладать повышенной защитной эффективностью, так как ингибиторы с двойными связями в углеводородных радикалах образуют на металле структуры мостикового типа, когда адсорбирующиеся молекулы фиксируются на металле двумя центрами – активной группой и двойной связью [16].

Техническая олеиновая кислота представляет собой мазеобразный продукт от светло- до темно-коричневого цвета, получаемый синтезом или гидролизом растительных масел и технических жиров с последующим фракционированием и многократной перекристаллизацией из 90 % метанола или кристаллизацией из ацетона при минус 40 °С.

Результаты исследований. Оценку вязкостных и низкотемпературных свойств растворов ОК проводили стандартными методами испытаний нефтепродуктов.

В результате изучения влияния концентрации ОК на вязкостные и низкотемпературные свойства минерального масла установлено, что повышение содержания кислоты приводит к незначительному росту температуры застывания масла и снижению его вязкости (табл. 1).

Критерием термоокислительной стабильности объектов исследования служило осадкообразование ОК и ее 10 % растворов в масле после окисления воздухом в контакте с медью и сталью при 160 °С в течение 30 часов.

Коррозионную агрессивность защитных компонентов оценивали по интенсивности цвета меди после их окисления воздухом в указанных условиях.

Таблица 1

Влияние олеиновой кислоты на вязкостные и низкотемпературные свойства минерального масла И-20А

Содержание ОК в масле И-20А, %	Вязкость условная по ВЗ-4 при 20 °С, с	Температура застывания, °С
Масло без ингибитора	23,6	-21
10	22,0	-19
20	21,0	-18

Результаты испытаний термоокислительной стабильности и коррозионной агрессивности ОК и ее растворов в масле приведены в таблице 2, из данных которой видно, что они обладают высокой термоокислительной стабильностью и антикоррозионными свойствами.

Таблица 2

Влияние олеиновой кислоты на термоокислительную стабильность и коррозионную агрессивность минерального масла

Содержание ОК в масле И-20А, %	Осадок	Цвет раствора	Степень коррозии
0	Незначительный	Темно-коричневый	Незначительное потускнение
10	-"	Светло-коричневый	То же
100	-"	-"	-"

Моющие свойства исследуемых объектов определяли в статических и динамических условиях с помощью методик, разработанных для этой цели в ИПИПРЭ НАН Беларуси* [17, 18].

Моющую способность в статических условиях определяли по скорости смыва имитатора загрязнений, нанесенного на стальную пластину, находящуюся в исследуемом растворе, а в динамических – по расходу испытуемого раствора на смыв 1 мг имитатора.

В результате оценки моющих свойств ОК, данные которой представлены в таблице 3, показано, что этот параметр повышается с ростом ее концентрации. В концентрации 100 % ОК превышает моющую способность масла в статических условиях в 1,8; динамических – в 1,5 раза.

Таблица 3

Влияние олеиновой кислоты на моющие свойства масла И-20А

Содержание ОК в масле, %	В статических условиях		В динамических условиях	
	скорость смыва, г/мин·10 ⁻⁴	коэффициент изменения моющих свойств	моющая способность, мл/мг	коэффициент изменения моющих свойств
И-20А	7,60	1,00	1,23	1,00
5	8,36	1,10	1,12	1,1
10	9,04	1,19	0,95	1,29
20	10,64	1,40	0,95	1,30
40	11,40	1,50	0,91	1,35
50	12,20	1,60	0,88	1,40
100	13,70	1,80	0,82	1,50

* Классификация исследуемых защитных компонентов по эффективности и функциональному назначению: отчет о НИР (промежуточный) / ИПИПРЭ НАНБ; рук. Л.П. Майко. – Минск, 1997. – 57 с. – № ГР 19962296/

Вытесняющие свойства исследуемых объектов оценивали по ГОСТ 9.054-75 на пластинах из стали 10 при воздействии 0,1 % раствора бромистоводородной кислоты (НВг) и лабораторным методом по их способности вытеснять воду. Сущность методов заключается в определении площади коррозионного поражения стали, вызванного действием оставшейся после погружения в испытуемый раствор соответственно бромистоводородной кислоты либо воды.

Защитную эффективность определяли по ГОСТ 9.054-75 в сернистом ангидриде и электролите (искусственная морская вода).

Испытания в сернистом ангидриде проводят циклами, которые состоят из двух частей: в первой части образцы подвергали воздействию сернистого ангидрида в концентрации 0,015 % объемных при температуре 40 ± 2 °С и относительной влажности воздуха 95...100 % в течение 7 ч; во второй – создавали условия конденсации влаги на образцах их охлаждением путем выключения нагрева камеры. Продолжительность – 17 ч.

Критериями оценки защитной эффективности служили: время до появления первых признаков коррозии (ППК); площадь коррозионного поражения; потеря массы стали после удаления продуктов коррозии.

Результаты исследований вытесняющих и защитных свойств ОК приведены в таблице 4, из данных которой видно, что растворы ОК имеют высокую способность к вытеснению воды и бромистоводородной кислоты.

Таблица 4

Влияние олеиновой кислоты на вытесняющие и защитные свойства минерального масла И-20А

Содержание ОК в масле, %	Сернистый ангидрид, 1 цикл, сталь 10			Электролит, 10 суток, сталь 10			Вытесняющие свойства, площадь поражения, %	
	ППК, циклы	потеря массы, г/м ²	площадь поражения, %	ППК, циклы	потеря массы, г/м ²	площадь поражения, %	НВг	вода
И-20А	0,05	46,7	98	0,08	16,9	98	85	60,0
10	0,9	4,7	4,0	0,16	5,0	10,0	Отс.	Отс.
20	0,91	4,2	4,0	0,5	4,6	8,0	-"	-"
40	0,89	4,9	5,0	0,25	4,9	9,0	1,0	-"
50	0,82	8,5	7,0	0,16	5,0	10,0	1,0	-"

В результате исследования защитной эффективности ОК установлено, что введение ее в концентрации 10 % приводит к повышению этой способности масла в сернистом ангидриде в 10, электролите – в 3,5 раза, однако дальнейшее увеличение содержания не оказывает существенного воздействия на ее рост.

Таким образом, показано, что применение ОК в концентрации более 10 % нецелесообразно.

Одним из основных эксплуатационных параметров маслорастворимых ингибиторов коррозии является гидрофобность создаваемых ими защитных пленок. При низкой гидрофобности этих пленок образуется эмульсия «маслорастворимое ПАВ в воде», в результате чего происходит резкое падение ее эффективности. Это обстоятельство обусловило необходимость изучения эмульгирующей способности ОК и ее растворов в минеральном масле.

Эмульгирующую способность объектов исследования определяли по объему образуемой пены, эмульсии и их стойкости при соотношении вода : объект исследования = 4 : 1 после интенсивного встряхивания в делительной воронке.

Анализ оценки эмульгируемости ОК и ее растворов показал, что, в отличие от масла И-20А, она обладает высокой склонностью к эмульгированию и образованию стойкой эмульсии (табл. 5), что может отрицательно сказаться на защитной эффективности в условиях хранения и транспортирования металлоизделий.

В результате проведенных исследований установлено, что при использовании ОК в качестве защитного компонента комбинированного маслорастворимого ингибитора коррозии необходимо вводить присадки, усиливающие его гидрофобные свойства.

Таблица 5

Влияние олеиновой кислоты на эмульгирующую способность масла И-20А

Содержание ОК в масле, %	Время отстоя эмульсии, ч	Содержание фаз в системе «вода – масло» при их соотношении 4 : 1, % об.			
		пена	масло	эмульсия	вода
0	0,1	–	20	–	80
	1	–	20	–	80
	24	–	20	–	80
10	0,1	5	–	30	65
	1	5	–	30	65
	24	5	–	30	65
100	0,1	4	6	90	–
	1	–	20	80	–
	24	–	20	80	–

Для оценки уровня функциональных свойств ОК по сравнению с широко применяемыми в России ингибиторами Мифол, СД-11 и АКОР-1 были проведены испытания их вытесняющих и защитных характеристик в концентрации 10 %, данные о которых представлены в таблице 6.

Таблица 6

Защитные свойства олеиновой кислоты и товарных маслорастворимых ингибиторов коррозии

Ингибитор в концен- трации 10 %	Камера сернистого ангидрида, 1 цикл, сталь 10		Электролит, 10 суток, сталь 10		Воздействие НВг, площадь коррозион- ного поражения, %
	ППК, циклы	потеря массы, г/м ²	ППК, сут	потеря массы, г/м ²	
ОК	0,9	4,7	0,16	5,0	Отс.
Товарные маслорастворимые ингибиторы					
Мифол	0,67	15,2	2,0	2,7	10,0
СД-11	0,93	3,4	10,0	1,0	0,5
АКОР-1	0,59	19,1	0,5	4,3	80,0

Показано (см. табл. 6), что в сернистом ангидриде ОК превосходит или находится на уровне зарубежных товарных ингибиторов коррозии, однако в электролите уступает им, особенно последнего поколения СД-11. При воздействии бромистоводородной кислоты ОК является более эффективной, обладая способностью полностью вытеснить ее с поверхности металла.

Заключение. Таким образом, анализом результатов исследований установлено, что ОК обладает высоким уровнем вытесняющих и защитных свойств в сернистом ангидриде, однако не обеспечивает уровень защиты в электролите, удовлетворяющий современным требованиям, и может быть использована в качестве компонента комбинированного ингибитора коррозии.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (проект Х07-342).

ЛИТЕРАТУРА

1. Королев, Ю.В. Защита оборудования от коррозии / Ю.В. Королев, В.Е. Путилов. – Л., 1973. – 187 с.
2. Вигдорович, В.И. Антикоррозионные консервационные материалы / В.И. Вигдорович, И.Г. Насыпайко, В.Д. Прохоренков. – М., 1987. – 358 с.

3. Анализ защитных свойств азот-, фосфорсодержащих ингибиторов коррозии стали / Р.Р. Гафуров [и др.] // Практика противокоррозионной защиты. – 2001. – № 4. – С. 14 – 17.
4. Габитов, А.И. Современные ингибиторы коррозии на основе гетероциклических соединений / А.И. Габитов, Д.Л. Рахманкулов // Строительные материалы. – 2003. – № 10. – С. 38 – 39.
5. Шехтер, Ю.Н. Маслорастворимые сульфонаты / Ю.Н. Шехтер, С.Э. Крейн, В.П. Калашников. – М., 1963. – 125 с.
6. Шехтер, Ю.Н. Защита металлов от коррозии (ингибиторы, масла и смазки) / Ю.Н. Шехтер. – М.-Л., 1964. – 116 с.
7. Новые маслорастворимые ингибиторы коррозии и консервационные масла на их основе / В.Т. Процишин [и др.] // Нафт. і газ. прам-ть. – 2003. – № 3. – С. 63 – 64.
8. Полифункциональные свойства маслорастворимых добавок на базе полиэтиленполиамина и СЖК в условиях атмосферной коррозии / Е.Д. Таныгина [и др.] // Вестн. Тамб. ун-та. – 1999. – № 1. – С. 49 – 53.
9. Вигдорович, В.И. Теоретические основы и практика разработки малокомпонентных антикоррозионных консервационных составов на масляной основе / В.И. Вигдорович, Н.В. Шель // Всерос. конф. по коррозии и электрохимии – мемориал Я.М. Колотыркина: тр. – М., 2003. – С. 213 – 226.
10. Вигдорович, В.И. Защитная эффективность и адсорбционная способность амида олеиновой кислоты в композициях на базе неполярных растворителей / В.И. Вигдорович, Е.Д. Таныгина, Н.Е. Соловьева // Практика противокоррозионной защиты. – 2004. – № 2. – С. 52 – 58.
11. Растительные масла и животные жиры – сырье для приготовления товарных смазочных материалов / И.Г. Фукс [и др.] // Хим. и техн. топлив и масел. – 1992. – № 4. – С. 34 – 37.
12. Фукс, И.Г. Экологические аспекты использования топлив и смазочных материалов растительного и животного происхождения / И.Г. Фукс, А.Ю. Евдокимов, А.А. Джамалов // Хим. и техн. топлив и масел. – 1992. – № 6. – С. 36 – 40.
13. Улучшение антикоррозионных и антиокислительных свойств растительных масел / Р.Ш. Кулиев, [и др.] // Хим и техн. топлив и масел. – 2006. – № 1. – С 41 – 43.
14. Савченко, О.Н. Использование растительных масел в противокоррозионной защите стали / О.Н. Савченко, О.И. Сизая // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 4. – С. 14 – 18.
15. Martinez-Palou, R. Evaluation of corrosion inhibitors synthesized from fatty acids and fatty alcohols isolated from sugar cane wax / R. Martinez-Palou, J. Rivera, L.G. Zepeda // Corrosion. – 2004. – V. 60, № 5. – С. 465 – 470.
16. Томита. Современная органическая химия / Хирогава сэтэн, 1962.
17. Майко, Л.П. Комплексный показатель защитной способности консервационных материалов / Л.П. Майко [и др.]. // Хим. и техн. топлив и масел. – 1986. – № 6. – С. 31 – 32.
18. Майко, Л.П. Моющие свойства маслорастворимых ингибиторов коррозии / Л.П. Майко, Г.Т. Вигант, Т.И. Белова // Химия и технология топлив и масел. – 1989. – № 6. – С. 28 – 29.

Поступила 09.01.2008