

УДК 620.197

**ТОВАРНЫЕ ПРИСАДКИ ДЛЯ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ –
 КОМПОНЕНТЫ КОМБИНИРОВАННЫХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ**

*канд. техн. наук Т.Я. ЦАРЮК, канд. техн. наук И.В. ДРЕБЕНКОВА,
 канд. физ-мат. наук В.П. СТРИГУЦКИЙ*

(Институт проблем использования природных ресурсов и экологии НАН Беларуси, Минск)

Исследуются товарные присадки для минеральных масел – компоненты комбинированных ингибиторов коррозии. Установлена возможность применения маслорастворимых присадок различного функционального назначения для создания комбинированных ингибиторов коррозии и обоснован выбор наиболее приемлемых из них для использования в качестве защитных компонентов.

Представлены результаты оценки вытесняющей способности исследуемых присадок. Анализ полученных результатов показал, что для удовлетворения требуемому уровню функциональных свойств наряду с высоким содержанием активных структурных элементов товарные присадки должны обладать оптимальной молекулярной жесткостью коллоидных структур, позволяющей последней разрушаться в силовом поле металла с образованием лабильных систем. Из исследованных товарных присадок наиболее приемлемыми в качестве компонентов защитных композиций являются С-150, С-5А и АФ.

Введение. Для временной противокоррозионной защиты металлоизделий предусмотрено применение консервационных масел, смазок и пленкообразующих ингибированных нефтяных составов. Требуемый уровень функциональных свойств консервационных материалов достигается путем введения в их состав комбинированных маслорастворимых ингибиторов коррозии, представляющих собой оптимальные сочетания маслорастворимых поверхностно-активных веществ (ПАВ) и обладающих вытесняющими, моющими и защитными свойствами [1].

Для ингибирования консервационных материалов применяют широкий круг маслорастворимых ПАВ: окисленные и нитрованные нефтепродукты, синтетические и нефтяные сульфонаты, жирные кислоты, высшие спирты, сложные эфиры, алкилфенолы, алкилсалицилаты, продукты на основе малеинового ангидрида, алкилированные амины, амиды, имиды и другие органические соединения.

В Республике Беларусь промышленное производство маслорастворимых ингибиторов коррозии не организовано. В то же время ОАО «Нафтан» выпускает широкий круг присадок к минеральным маслам, химическая структура которых предполагает их способность к адсорбционно-хемосорбционному взаимодействию с поверхностью металла и позволяет рассматривать эти присадки в качестве компонентов защитных композиций.

Цель работы – исследовать возможность использования товарных присадок для минеральных масел в качестве компонентов комбинированных ингибиторов коррозии.

Для достижения поставленной цели потребовалось:

- изучить молекулярную структуру товарных присадок;
- провести оценку вытесняющих, моющих и защитных свойств объектов исследования и установить возможность их применения для получения комбинированных ингибиторов коррозии;
- сопоставить особенности молекулярной структуры товарных присадок и их функциональные свойства.

Объекты исследования. Анализ результатов изучения химической структуры, обеспеченности сырьем и производственной базой товарных присадок для минеральных масел различного функционального назначения (моющие, антиокислительные, детергентно-диспергирующие, противозносные и т.д.) ОАО «Нафтан» показал, что в качестве объектов исследования целесообразно использовать:

- сульфонатную присадку С-150 – коллоидная дисперсия карбоната кальция в масле И-20А, стабилизированная сульфонатом кальция;
- сукцинимидную беззольную присадку С-5А – имидопроизводная янтарной кислоты, представляет собой 40...50 %-ный концентрат алкилсукцинимидов в масле и непрореагировавшем полибутене;
- алкилфенол АФ – 40...50 %-ная смесь гомологов фенола орто- и параориентации в минеральном масле;
- присадки ВНИИ НП-354, ВНИИ НЦ-357 – алкилфенольные присадки, представляющие собой растворы диалкилфенилдитиофосфата цинка в масле;
- присадку ВНИИ НП-714 – среднещелочная алкилфенольная присадка, представляет собой коллоидную дисперсию карбоната кальция, стабилизированную сульфиддиалкилфенолятом кальция.

В качестве эталона использовали товарный маслорастворимый ингибитор коррозии АКОР-1, выпускаемый в России. Присадку АКОР-1 изготавливают на основе нитрованных базовых масел марок М-8 и М-11 с добавлением при защелачивании технического стеарина. Активным началом является нитрованная ароматика и частично окисленные в процессе нитрования нафтенческие и парафиновые углеводороды минерального масла.

Объектами исследования являлись 10 %-ные растворы вышеперечисленных присадок в минеральном масле И-20А.

Методы исследования. Вытесняющую способность исследуемых объектов оценивали по ГОСТ 9.054-75 при воздействии бромистоводородной кислоты и лабораторным методом по их способности вытеснять воду. Критерием оценки служила площадь коррозионного поражения стали, вызванного воздействием оставшейся на ее поверхности соответственно бромистоводородной кислоты или воды после погружения стальной пластины в исследуемый раствор.

Моющую способность определяли в статических и динамических условиях лабораторными методами. Сущность первого из них заключается в определении скорости смыва имитатора загрязнений, нанесенного на стальную пластину, находящуюся в исследуемом растворе, второго – в определении расхода испытуемого раствора на смыв 1 мг имитатора.

Защитные свойства объектов исследования определяли по ГОСТ 9.054-75 на стали 10 в сернистом ангидриде и электролите. Критериями оценки служили время до появления первых признаков коррозии, площадь коррозионного поражения и потеря массы стали после удаления продуктов коррозии.

Для оценки уровня функциональных свойств товарных присадок использовали комплексный показатель эффективности, представляющий собой сумму единичных показателей вытесняющих, моющих и защитных свойств этих присадок с учетом коэффициентов их весомости, установленных методом экспертных оценок [2 – 4].

Молекулярную структуру присадок анализировали методом ЭПР-спектроскопии, поскольку парамагнетизм нефтяных систем обусловлен не изолированными свободными радикалами, окруженными диамагнитной матрицей, как это принято считать [5], а особенностями образований в целом при принципиальной роли синергического эффекта взаимодействия ароматических фрагментов и водородных связей, формируемых функциональными группами [6, 7]. Данные особенности химического строения определяют в основном и защитные свойства консервационных материалов. Методики регистрации и обработки спектров ЭПР приведены в [6, 7].

Результаты исследования. Самый высокий уровень парамагнетизма в присадке АКОР-1 (табл. 1) объясняется значительным содержанием полисопряженной ароматики. Наличие в ней азота и кислорода обуславливает высокие значения ширины сигнала ΔH и g -фактора, а также слабое насыщение его СВЧ-мощностью (высокое значение параметра A/A_0).

Таблица 1

Параметры сигналов ЭПР объектов исследования

| Образец | $\Delta H_{0,1\text{мВт}}$, Гс | g -фактор | N , 10^{17} сп/г | A/A_0^* |
|------------|---------------------------------|-------------|----------------------|-----------|
| АКОР-1 | 5,4 | 2,0040 | 12,8 | 6,04 |
| С-150 | 9,1 | 2,0042 | 3,64 | 5,53 |
| В-714 | 5,9 | 2,0042 | 1,44 | 3,59 |
| Алкилфенол | 4,3 | 2,0029 | 0,067 | 5,00 |

* A/A_0 – отношение амплитуд сигналов, снятых при 50 и 0,1 мВт.

Несмотря на низкое весовое содержание ароматических колец (по данным ИК-спектроскопии [8]), присадка С-150 также характеризуется довольно значительным уровнем парамагнетизма. Высокие значения ширины сигнала и g -фактора (см. табл. 1) объясняют данный факт взаимодействием иона Ca^{2+} (содержание кальция 27,6 %) с двумя сульфогруппами, принадлежащими ароматическим кольцам, что приводит к образованию новых парамагнитных центров (ПМЦ) [9]. Заметим, что чувствительность параметров сигнала органических ПМЦ к наличию *непарамагнитных* ионов металла обусловлена тем, что, строго говоря, в полисопряженных системах имеет место не миграция неспаренного электрона как частицы, а делокализация спиновой плотности [10].

Параметры сигнала ЭПР в присадке В-714 также объясняются наличием ионов Ca^{2+} , связанных с функциональными группами.

Нетривиальным представляется наличие сигнала ЭПР в АФ вследствие отсутствия в нем классических молекулярных фрагментов полисопряжения (в собственно феноле сигнал не регистрируется). Полученный результат объясняется синергическим эффектом взаимодействия одиночных ароматических колец и водородных связей, придающим АФ свойства полимеров с развитой системой сопряжения [6, 10].

В присадках С-5А, В-354 и В-357 сигнал ЭПР не регистрируется, что объясняется отсутствием или низким содержанием ароматических фрагментов.

Результаты оценки вытесняющей способности исследуемых присадок (табл. 2) свидетельствуют о высоком уровне этих свойств у присадок С-5А, В-357, В-354, причем последняя полностью вытесняет и бромистоводородную кислоту, и воду.

Особенностью АФ и В-714 является способность полностью вытеснять воду и отсутствие таковой по отношению к бромистоводородной кислоте. Присадка С-150 обладает очень низкой вытесняющей способностью и находится по этому показателю на уровне АКОР-1.

Моющие свойства товарных присадок (см. табл. 2) также существенно различаются. Лучшим из них по этой характеристике является АФ, превышающий моющую способность эталона в статических и динамических условиях.

Таблица 2

Вытесняющие и моющие свойства товарных присадок в 10 %-ной концентрации в индустриальном масле

| Присадка | Вытесняющие свойства, площадь поражения, % | | Моющие свойства, коэффициент изменения | |
|--------------------|--|------|--|-------------------------|
| | НВг | вода | в статических условиях | в динамических условиях |
| Масло без присадки | 85 | 60 | 1,00 | 1,00 |
| С-150 | 80 | 85 | 0,96 | 1,08 |
| С-5А | 5 | 5 | 0,63 | 1,05 |
| АФ | 60 | 0 | 1,67 | 1,29 |
| В-354 | 0 | 0 | 0,54 | 1,12 |
| В-357 | 0,1 | 2 | 0,00 | 1,24 |
| В-714 | 80 | 0 | 0,09 | 1,06 |
| АКОР-1 | 85 | 80 | 1,13 | 1,18 |

Для присадок С-5А, В-354, В-714 и В-357 характерно значительное различие их моющей способности в статических и динамических условиях, наиболее существенно проявляющееся для двух последних.

Из данных таблицы 3 видно, что при воздействии сернистого ангидрида наиболее эффективными являются В-354 и В-357. Наименьшим уровнем защитных свойств в этих условиях обладают АФ и С-5А.

Таблица 3

Защитные свойства товарных присадок в 10 % концентрации в минеральном масле на стали 10

| Присадка | Сернистый ангидрид, 1 цикл | | | Электролит, 10 сут | | |
|--------------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------|--------------------|--------------------------------|----------------------|
| | ППК, циклы | потеря массы, г/м ² | площадь поражения, % | ППК, сут | потеря массы, г/м ² | площадь поражения, % |
| Масло без присадки | 0,05 | 46,7 | 98 | 0,08 | 16,9 | 98 |
| С-150 | 0,56 | 20,5 | 85 | 1,0 | 8,3 | 41 |
| С-5А | 0,26 | 34,8 | 95 | 0,21 | 13,9 | 75 |
| АФ | 0,27 | 34,1 | 98 | 0,15 | 14,6 | 85 |
| В-714 | 0,42 | 27,3 | 92 | 0,13 | 15,0 | 80 |
| В-357 | 0,65 | 16,5 | 90 | 0,21 | 11,1 | 84 |
| В-354 | 0,71 | 13,4 | 90 | 0,12 | 9,8 | 75 |
| АКОР-1 | 0,53 | 21,7 | 70 | 0,17 | 15,3 | 80 |

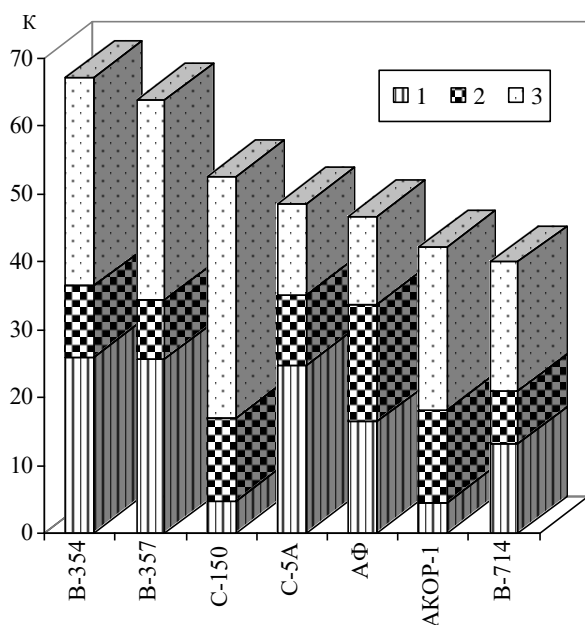
В электролите все присадки равноценны и характеризуются невысокой защитной эффективностью. Исключение составляет присадка С-150, обеспечивающая защиту стали от коррозии в течение одних суток, однако следует отметить, что после появления первых ее признаков, коррозионные процессы развиваются также интенсивно, как и при использовании других присадок.

Проведенный по результатам этих исследований расчет комплексных показателей эффективности товарных присадок позволил установить (рисунок), что наиболее эффективными являются В-354 и В-357, превосходящие товарный ингибитор АКОР-1 в 1,5...1,7 раза. Однако использование этих присадок в качестве компонентов комбинированных ингибиторов коррозии консервационных масел и смазок в связи с особенностями технологического процесса нанесения этих материалов (открытые ванны, высокая температура нанесения) не представляется возможным из-за резкого неприятного запаха.

Присадки С-150, С-5А и АФ по защитной эффективности равноценны между собой и превосходят эталон в 1,1...1,2 раза. Несколько уступает им присадка В-714, а высокая стоимость делает ее использование экономически нецелесообразным.

Обсуждение результатов. Несмотря на высокое содержание активных структурных элементов (функциональных групп, обеспечивающих адсорбционно-хемосорбционное взаимодействие ингибитора

коррозии с поверхностью металла), товарный ингибитор АКОР-1 не превосходит по своей защитной эффективности остальные исследованные присадки (см. рисунок). Данный результат объясняется чрезмерной молекулярной жесткостью его коллоидных структур, что вытекает из высокого уровня парамагнетизма.



Комплексный показатель эффективности товарных присадок к минеральным маслам: 1 – вытесняющие свойства; 2 – моющие; 3 – защитные

Таким образом, анализ полученных результатов показал, что из исследованных товарных присадок наиболее приемлемыми в качестве компонентов защитных композиций являются С-150, С-5А и АФ.

Выводы

1. Исследованием вытесняющих, моющих и защитных свойств товарных присадок установлена возможность их применения для получения комбинированных ингибиторов коррозии.
2. С точки зрения принципов коллоидной химии проведено сопоставление молекулярной структуры и функциональных свойств товарных присадок, показавшее, что наряду с высоким содержанием активных структурных элементов присадки должны быть способны к образованию в силовом поле металла лабильных систем.
3. Проведена классификация товарных присадок по комплексному показателю эффективности и обоснован выбор наиболее приемлемых из них для использования в качестве компонентов комбинированных ингибиторов коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шехтер, Ю.Н. Рабочеконсервационные смазочные материалы / Ю.Н. Шехтер. – М.: Химия, 1979.
2. Методические указания по оценке технического уровня и качества промышленной продукции. РД50-149-79. – М.: Изд-во стандартов, 1979.
3. Методика применения экспертных методов для оценки качества продукции. – М.: Изд-во стандартов, 1975.
4. Альтернативные защитные компоненты для ингибирования минеральных масел / Л.П. Майко [и др.]. // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2002. – Т. 7, № 3. – С. 45 – 49.
5. Образование осадка в отработавшем индустриальном масле / Я.А. Каменчук [и др.]. // *Химия и технология топлив и масел*. – 2006. – № 1. – С. 29 – 31.
6. Прохоров, С.Г. Научные и прикладные аспекты ЭПР-спектроскопии битумов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / С.Г. Прохоров. – Минск, 1997.
7. О механизме синергического эффекта защитных композиций на основе маслорастворимых ПАВ / И.И. Лиштван [и др.]. // *Докл. НАН Беларуси*. – 1999. – Т. 43, № 2. – С. 110 – 112.
8. Влияние физико-химических параметров на эффективность маслорастворимых ингибиторов коррозии / И.И. Лиштван [и др.]. // *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2002. – № 1. – С. 30 – 37.
9. Лиогонький, Б.И. Роль непарамагнитных ионов металлов в формировании парамагнетизма полисопряженных структур / Б.И. Лиогонький, И.И. Лиштван, Л.С. Любченко // *Докл. АН СССР*. – 1986. – Т. 288, № 6. – С. 1411 – 1415.
10. О парамагнетизме полимеров с развитой системой сопряжения / В.Е. Агабеков [и др.]. // *Докл. НАН Беларуси*. – 2003. – Т. 47, № 6. – С. 54 – 58.

11. О роли водородных связей в формировании парамагнетизма гуминовых кислот / В.М. Дударчик [и др.] // Коллоидный журнал. – 1997. – Т. 59, № 3. – С. 313 – 316.

Поступила 29.06.2007