

УДК 620.193

СОЗДАНИЕ МАЛОКОМПОНЕНТНЫХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ КОНСЕРВАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ ОТРАБОТАННЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

© Л.Е. Цыганкова, Н.В. Шель, С.Ю. Парамонов

Tsygankova L.E., Shell N.V., Paramonov S.Y. Problems and preparation practice of few-component anticorrosion conservation materials on the basis of waste-oil products. The problems of technical policy in the preparation of conservation materials, availability of raw material base and the level of meeting their demand are considered. The expediency of waste oil products use as solvent support and the principal possibility of effective few-component protective materials preparation on their basis has been shown.

Вопросы защиты металлоизделий от атмосферной коррозии в нашей стране были и остаются приоритетными. Среди них важное место занимает использование консервационных составов для предотвращения коррозионного воздействия на машины, механизмы, различного рода стационарные металлоконструкции и запасные части, хранящиеся на открытой площадке, под навесом и в неотапливаемом помещении. Техническая политика разработки антикоррозионных материалов, в том числе на масляной основе, базировалась на создании многокомпонентных композиций, как правило, нетехнологичных в наработке и применении. Она же создавала серьезные проблемы с отечественной сырьевой базой. В силу этих причин потребность в антикоррозионных составах подобного назначения удовлетворялась в пореформенный период на 12–15 % [1]. Сейчас ситуация еще более усугубилась, и в страну хлынул поток импортных материалов типа разного рода текстилов, очень дорогих (до 7000–8000 \$ за тонну), неизвестного состава (скрываемого фирмами-поставщиками) и совершенно не ясных с точки зрения экологической опасности. Их защитная эффективность нашими компетентными лабораториями в силу ряда объективных причин не проверялась, и существует лишь предвзятая реклама поставщиков.

Для преодоления этой проблемы нами была разработана концепция создания малокомпонентных антикоррозионных консервационных составов на масляной основе [2]. Она включает следующие требования: достаточная эффективность, способствующая соблюдению принципа адекватности стоимости защиты и коррозионной агрессивности среды; технологичность использования готовой формы, поставляемой производителем; технологичность получения готовой формы; высокая водопоглощающая способность, позволяющая использовать, по возможности, пассивирующие свойства воды; экологическая чистота, для достижения которой приоритеты отданы консервационным материалам с составляющими 4-го и 3-го класса опасности; простота расконсервации и эффект последствия; наличие надежной отечественной сырьевой базы.

При этом под малокомпонентными составами понимаются антикоррозионные системы, содержащие в идеале две составляющие – минеральное масло как

растворитель-основу (РО) и активное начало (АН), представляющее собой индивидуальное соединение или технологическую смесь. Безусловное требование, предъявляемое к АН, – полифункциональность, но оно же и наиболее трудно достижимое. Активное начало должно одновременно выступать в роли ингибитора коррозии, загустителя, пластификатора, модификатора, агента водопоглощения и т. д.

На первых порах необходимо было выяснить принципиальную возможность создания подобных составов, не уступающих по полифункциональным характеристикам существующим поликомпонентным, содержащим 8–15 составляющих [3]. С этой целью были изучены многочисленные представители ряда классов химических соединений: амины [2, 4], карбоновые кислоты [2, 5], аминокислоты [6], производные диметилгидразина [7], амиды высших одноосновных предельных и непредельных карбоновых кислот [8]. Удалось показать, что цели, поставленные авторами концепции, вполне достижимы. Один из составов в настоящее время внедрен в порядке замены нетехнологичных, экологически опасных многокомпонентных составов для консервации втулочно-роликовых цепей на ОАО «Краснодарсельмаш» и Юрюзанском механическом заводе (Челябинская область). За рубежом эта весьма прогрессивная концепция не использовалась, не проводилась и не проводится в настоящее время исследования возможности разработки и, тем более, оценка эффективности малокомпонентных составов. Тем не менее, подобные исследования вызывают за границей повышенный интерес, о чем свидетельствуют обширные аудитории [5, 9], которые собирают доклады на подобные темы.

Вместе с тем, наши дальнейшие исследования и единичные литературные данные [10] показали, что отработанные моторные масла (ММО) – более эффективные защитные средства, чем свежие минеральные (товарные). Уже на предварительном этапе коррозионные испытания, проведенные посредством комплекса лабораторных методов, показали, что наибольшую защитную эффективность при коррозии металлов обеспечивают составы, приготовленные именно на отработанных маслах. Дело в том, что продукты окисления, появляющиеся в составе ММО, оказывают си-

нергетическое воздействие по отношению к дополнительно вводимому АН. Кроме того, использование ММО в качестве растворителя-основы защитных составов с их многотоннажной потребностью позволяет решать целый ряд региональных экологических проблем.

Приведем некоторые экспериментальные данные, иллюстрирующие сказанное и подтверждающие различные аспекты целесообразности использования минеральных отработанных моторных и промышленных масел в качестве РО малокомпонентных защитных составов. С этой целью использованы различные отработанные масла – промышленное, моторное, вплоть до ММО, выработавших 700 мото-ч. В качестве полифункциональной присадки избран ТС – продукт конденсации этаноламина с борной кислотой, содержащий соапстоки подсолнечного масла в соотношении 1:1. ТС эффективно загущает, в частности, отработанное промышленное масло И-20А (рис. 1). Точки излома на вязкостно-температурных кривых в совокупности с полученными ранее данными позволяют утверждать о наличии структурных изменений в системе. Появление точки излома на зависимости кинематической вязкости от температуры ($C_{TC} = \text{const}$) объясняется образованием мицеллярной структуры ($t_{изл} \approx 40^\circ\text{C}$), существующей в интервале $t < t_{изл}$. В отсутствие ТС (кривая 1 рисунка 1) образованию мицелл способствуют продукты окисления масла. Введение добавки ТС увеличивает $t_{изл}$, которая растет с повышением C_{TC} .

Отработанные масла отличаются высокой водопоглощающей способностью, тогда как истинная растворимость воды в товарных маслах не превышает 10^{-2} об.%. Вместе с тем, водопоглощение масел важно для создания консервационных составов, т. к. позволяет наносить защитные материалы на защищаемые изделия при повышенной влажности и по влажной поверхности без ее предварительной осушки. Коэффициент водопоглощения ρ , характеризующий объем воды, поглощенной единицей объема масляной композиции, в большинстве случаев существенно выше нуля (таблица 1). Как правило, он повышается с ростом C_{TC} и снижается при подобном изменении температуры поглощающей композиции. Само водопоглощение связано с протеканием процессов солюбилизации, либо образованием эмульсий, как правило, типа вода в масле.

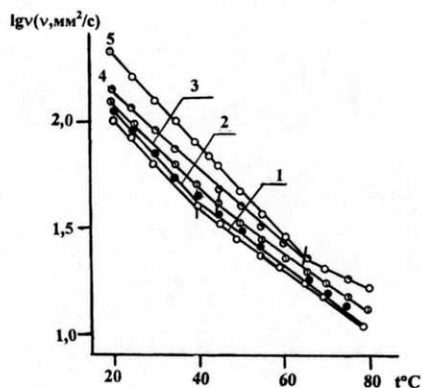


Рис. 1. Зависимость кинематической вязкости составов на базе отработанного масла И-20А и присадки ТС от температуры. Сплав, масс.-%: 1 – покрытие отсутствует; 2 – 0; 3 – 1; 4 – 7; 5 – 10. Вертикальной чертой показана точка излома кривых

Таблица 1

Связь коэффициента ρ с температурой состава (изотермические условия) и концентрацией ТС.

Числитель – масло И-20А (свежее),
знаменатель – И-20А (отработанное)

C_{TC} , мас.-% в масле	ρ состава при температуре, $^\circ\text{C}$		
	20	40	60
0	0,00	0,00	0,00
	0,20	0,17	0,14
1	0,13	0,06	0,06
	0,98	1,00	1,00
5	0,41	1,00	0,19
	1,00	1,00	1,00
10	1,00	1,00	0,59
	1,000	1,00	1,00

Таблица 2

Защитная эффективность составов на базе ТС и отработанных масел в (30-ти суточные испытания)*

Состав покрытия	Толщина пленки, мкм	Z, %**
5 мас.-% ТС в ММО	13	99,8
10 мас.-% ТС в ММО	16	99,9
5 мас.-% в отработанном И-20А	15	99,9
10 мас.-% в отработанном И-20А	23	99,9

* 8 часов при 40°C и 100%-ной относительной влажности, остальное время суток – при отключенной камере и закрытой двери.

** $Z = [(K_0 - K_n) / K_0] 100$, где K_0 и K_n – скорость коррозии незащищенной и защищенной исследуемой композиции стали.

Защитная эффективность составов на базе отработанного промышленного и моторного масел при коррозии углеродистой стали Ст3 в термовлагокамере Г-4 весьма высокая, позволяет достигать практически полной защиты в течение 30-ти суточных испытаний (табл. 2). Локальные поражения почти отсутствуют.

Таким образом, первые экспериментальные результаты свидетельствуют о возможности достижения высокой защитной эффективности малокомпонентными антикоррозионными консервационными составами при атмосферной коррозии металлоизделий из углеродистой, а тем более коррозионно стойких сталей. При наличии необходимой отечественной сырьевой базы это указывает на их высокую способность к импортозамещению подобных зарубежных композиций. Они могут широко применяться в строительной технике, машиностроении, при защите от коррозии сельхозтехники в период межсезонного хранения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колотыркин Ф.М. Эффективность использования высших карбоновых и алифатических аминов в качестве растворимых антикоррозионных присадок и загустителей масел // Защита металлов. 1993. Вып. 29. № 2. С. 179-184.
2. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В. // Журн. прикл. химии. 1996. Вып. 69. № 4. С. 611-619.
3. Шехтер Ю.Н., Школьников В.М., Богданова Т.И. и др. Рабоче-консервационные смазочные материалы. М., 1979. 256 с.

4. Габелко Н.В., Вигдорович В.И. Антикоррозионные консервационные материалы на основе ИФХАН-29А, $C_{16}H_{33}NH_2$ и минеральных масел // Химия и хим. технология. 2002. Вып. 45. № 6. С. 149-151.
5. Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Shell N.V. The conception of the few – component Oil-based Conservation materials against Stell atmospheric corrosion // Corrosion and corrosion protection. The Electrochemical Society. Pennigzon USA. 2002. P. 768-775.
6. Вигдорович В.И., Сафронова Н.В., Прохоренков В.Д. Противокоррозионный состав и защитная способность малорастворимой присадки ТВК-1 // Защита металлов. 1995. Вып. 34. № 6. С. 634-639.
7. Таныгина Е.Д., Шель Н.В., Вигдорович В.И. Разработка антикоррозионных консервационных композиций на базе полифункциональной присадки Гидразекс-89 // Химия и хим. технология. 1999. Вып. 42. № 4. С. 128-134.
8. Вигдорович В.И., Сафронова Н.В., Шель Н.В. Эффективность аминов высших карбоновых кислот в качестве загустителя и малорастворимой коррозионной присадки // Защита металлов. 1996. Вып. 32. № 1. С. 56-60.
9. Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Shell N.V. Proceedings of 15 International Corrosion Congress. Paper № 343, CD-ROM, 2002, Granada, Spain.
10. Прохоренков В.Д., Остриков В.В., Князева Л.Г. Использование отработанных моторных масел как основы для консервационных материалов // Практика противокоррозионной защиты. 2002. № 2 (16). С. 40-45.

Поступила в редакцию 5 июня 2003 г.