

УДК 620.193

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ РАПСОВОГО МАСЛА

© Е.Д. Таныгина, А.В. Прусаков, А.А. Урядников

Ключевые слова: рапсовое масло; электрохимическая коррозия; защитное покрытие.

Проведены электрохимические, натурно-стендовые и коррозионные исследования 0,5 М растворе NaCl поведения углеродистой стали, покрытой пленкой рапсового масла, его композиции с отходами после гидратации и непосредственно отходами после гидратации.

ВВЕДЕНИЕ

В рамках Национального проекта, посвященного повышению эффективности сельского хозяйства в России, большое внимание уделяется рациональному природопользованию, комплексной переработке сырья, снижению себестоимости продукции и утилизации отходов производства. В этом контексте представляет интерес замена минеральных масел легко возобновляемыми и экологически более чистыми растительными, например, рапсовым. В данной работе изучена антикоррозионная эффективность составов на базе нерафинированного низкоэрукового рапсового масла (растворитель-основа) и отходов после его гидратации (противокоррозионная присадка или консервационный материал).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве растворителя-основы использовано свежее нерафинированное рапсовое масло (РМ) состава (мас. % радикалов основных кислот): октадекадиеновая (линолевая) (46,0); октадеценовая (олеиновая) (15,5); арахидоновая (8,7); миристилиновая (8,3); гексадекановая (пальмитиновая) (6,9); октадекановая (стеариновая) (3,0); докозодиеновая (1,6); эйкотриеновая (1,4); гексадеценовая (пальмитинолеиновая) (1,3); докозановая (бегеновая) (0,9); докозановая (эруковая) (0,1). Кислотное число – 61,8 мг КОН / 1 г; перекисное число – 3,6 (%₂). Для сопоставления применяли окисленное РМ, полученное из свежего масла после двухлетней выдержки в неплотно закрытой таре.

Отходы переработки рапсового масла после гидратации (стадия О1 [1]), содержащие фосфатиды (Ф), натриевые мыла ненасыщенных и насыщенных карбоновых кислот (С₁₈), Ф, воду, связанную с Ф, хлорофиллы, фрагменты растительной ткани, использовали как консервационный материал или антикоррозионную присадку к растворителю-основе.

Коррозионные испытания проведены на образцах стали Ст3 размером 70×30×3 мм (солевой раствор) по стандартной методике. Для нанесения-покрытия образцы (3 образца на точку) опустили в ванну консервации при температуре 20 °С, вынимали и оставляли на воздухе (помещение лаборатории) в вертикальном поло-

жении на 1 сутки для стекания избытка масляной композиции и формирования защитной пленки. Толщину сформированной пленки оценивали взвешиванием, полагая слой равномерным. Защитное действие определяли по формуле $Z, \% = [(K_0 - K_3) / K_0] \cdot 100$, где K_0 и K_3 – скорость коррозии Ст3 без покрытия и при наличии защитной пленки соответственно. Продолжительность испытаний в 0,5 М растворе хлорида натрия при $t_{\text{комн.}}$ (атмосфера – воздух) составляла 336 ч. Испытания в Гигростате-4 образцов Ст3 проведены в течение 30 или 21 суток в следующем режиме: 8 часов при 100%-ной относительной влажности воздуха и 16 часов при открытой дверце гигростата Г-4. Для натурно-стендовых испытаний использованы образцы Ст3 размером 150×50×3 мм (3 образца на одну точку) в условиях городской атмосферы (ноябрь – май 2006–2007 г.). На них окупанием наносили защитные покрытия. Продолжительность испытаний – 3 и 6 месяцев.

Стационарные потенциостатические поляризационные измерения с шагом потенциала 20 мВ (комнатная температура, естественная аэрация) проводили с использованием потенциостата П5827м в трехэлектродной ячейке из стекла «Пирекс» с разделенными анодным и катодным пространством, контактирующими через шлиф. Потенциалы измерены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитаны по н.в.ш. Рабочий электрод из стали Ст3 с горизонтальной рабочей поверхностью площадью 0,49 см² армировали в оправку из эпоксидной смолы ЭД-5 с отвердителем полиэтиленполиамином, полировали без применения паст, обезжировали ацетоном и сушили фильтровальной бумагой. Защитную пленку исследуемого состава с фиксированной толщиной формировали в течение 15 минут с последующей оценкой гравиметрическим методом. Фоновый электролит – 0,5 М раствор NaCl.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Тестовые коррозионные испытания в 0,5 М растворе NaCl позволяют сравнительно быстро оценить защитное действие (Z) антикоррозионного состава и прогнозировать его эффективность, интерполируя соответствующие данные на среды, в которых отсутствуют поверхностно-активные по отношению к поверхности

стали хлорид-ионы. Из данных коррозионных измерений следует, что в отсутствие антикоррозионной присадки защитная пленка рапсового масла практически не влияет на скорость коррозии стали. Аналогичные эффекты имели место ранее и при нанесении индустриального масла, не содержащего поверхностно-активных веществ [2]. Применение отходов стадии О1 в качестве противокоррозионного покрытия сопровождается даже увеличением скорости коррозии Ст3. Отходы стадии О1 (20 мас.% в рапсовом масле) также неэффективны.

Эти данные были подтверждены аналогичными результатами коррозионных испытаний Ст3, покрытой свежим нерафинированным РМ, полученным практически по той же технологии в 2007 г. При этом проведена оценка защитного действия во времени РМ и его композиции с отходами стадии О1, отходов О1 в солевом растворе (табл. 2). В течение первых суток экспозиции образцов Ст3 пленка РМ стимулирует коррозию стали, затем, видимо, вследствие структурных изменений самого покрытия, начинает проявляться незначительное защитное действие. Сами отходы рапсового масла, полученные на стадии О1, за счет наличия в них ингибиторов (мыл [3] и фосфолипидов [4]) в течение первых суток несколько тормозят, затем Z_{O1} становится сопоставимым с таковым для РМ (табл. 2).

Рапсовое масло склонно к окислению из-за присутствия в его составе непредельных компонентов [5, 6].

Окисленное минеральное масло (отработанное) обычно более эффективно, чем свежее, поэтому и в данном случае представляет интерес оценка влияния времени получения РМ на его функциональные свойства (двухлетняя выдержка РМ в таре) (табл. 3). Продукты окисления рапсового масла являются стимуляторами коррозии углеродистой стали в солевом растворе. Добавка в 20 мас.% О1 вначале стимулирует, а затем оказывает незначительный защитный эффект. Отходы, полученные после гидратации РМ, в течение первых 7 суток также стимулируют, а затем более эффективно, чем ранее (табл. 2 и 3), тормозят коррозию стали.

Таблица 1

Скорость коррозии стали в 0,5 М растворе NaCl как функция состава защитной пленки.
 $K_{\text{без покрытия}} = 0,044 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$. Продолжительность испытаний 14 суток. РМ получено в 2005 г. (данные коррозионных испытаний 2005 г.)

| Состав | $h_{\text{пленки}}$, мкм | K , г/м ² ·час | Z, % |
|-------------|---------------------------|-----------------------------|----------------|
| РМ | 24 | 0,041 | 6 |
| О1 | 34 | 0,044 | Стимулирование |
| РМ + 20% О1 | 30 | 0,046 | Стимулирование |

Таблица 2

Скорость коррозии Ст3 (K , г/м²·ч) и защитное действие покрытий (Z) на базе нерафинированного свежего рапсового масла (РМ), полученного в 2007 г.

| Состав | $h_{\text{пленки}}$, мкм | 1 сутки* | | 7 суток** | | 14 суток** | |
|----------------|---------------------------|----------|---------|-----------|------|------------|------|
| | | K | Z, % | K | Z, % | K | Z, % |
| РМ | 20 | 0,205 | Стимул. | 0,049 | 35 | 0,037 | 23 |
| РМ+20 мас.% О1 | 21 | 0,066 | 37 | 0,024 | 68 | 0,046 | 5 |
| О1 | 39 | 0,074 | 30 | 0,041 | 46 | 0,037 | 24 |

$K^*_{\text{без покрытия}} = 0,106$; $K^{**}_{\text{без покрытия}} = 0,075$; $K^{***}_{\text{без покрытия}} = 0,048 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$.

Таблица 3

Скорость коррозии Ст3 (K , г/м²·ч) и защитное действие покрытий (Z) на базе рапсового масла (РМ) окисленного. Нерафинированное рапсовое масло выдержано в течение 2 лет после получения

| Состав | $h_{\text{пленки}}$, мкм | 3 суток* | | 7 суток** | | 14 суток** | |
|----------------|---------------------------|----------|---------|-----------|---------|------------|---------|
| | | K | Z, % | K | Z, % | K | Z, % |
| РМ | 27 | 0,084 | Стимул. | 0,072 | Стимул. | 0,057 | Стимул. |
| РМ+20 мас.% О1 | 24 | 0,111 | Стимул. | 0,051 | 11 | 0,062 | 13 |
| О1 | 64 | 0,084 | Стимул. | 0,058 | Стимул. | 0,028 | 49 |

$K^*_{\text{без покрытия}} = 0,066$; $K^{**}_{\text{без покрытия}} = 0,057$; $K^{***}_{\text{без покрытия}} = 0,055 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$.

Таблица 4

Параметры электрохимической коррозии Ст3 в отсутствие покрытия и при наличии защитной пленки составов на базе рапсового масла и отходов его переработки

| Состав покрытия | $h_{\text{пленки}}$, мкм | $E_{\text{кор}}$, В | $i_{\text{кор}}$, А/м ² | b_a , В | b_k , В | $Z_{\text{кор}}$, % | Z_a , % |
|-----------------|---------------------------|----------------------|-------------------------------------|-----------|-----------|----------------------|-----------|
| Без покрытия | – | –0,34 | 0,46 | 0,060 | 0,250 | – | – |
| РМ | 12 | –0,23 | 0,17 | 0,060 | 0,125 | 63 | 92 |
| РМ + 20 % О1 | 13 | –0,24 | 0,79 | 0,125 | 0,250 | стимул | 91 |

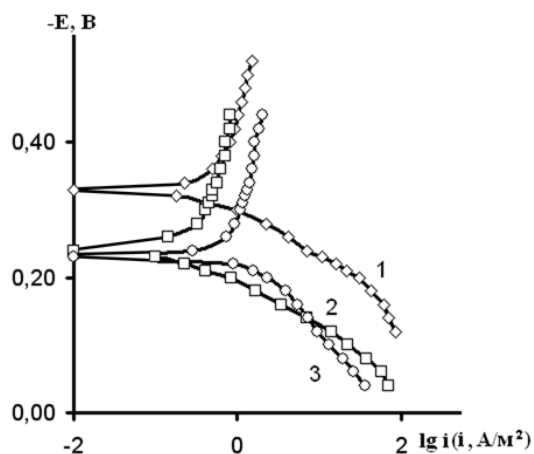


Рис. 1. Потенциостатические поляризационные кривые углеродистой стали, покрытой композициями на базе свежего рапсового масла в 0,5 М NaCl. 1 – покрытие отсутствует. Мас.% О1: 2 – отсутствует; 3 – 20. Комнатная температура, атмосфера – воздух

Таким образом, независимо от времени получения РМ его защитное действие в солевом растворе проявляется не сразу (табл. 2 и 3).

Поэтому для получения данных о скоростях коррозии непосредственно после погружения электрода в солевой раствор проведены поляризационные потенциостатические исследования поведения стали (Ст3) в отсутствие и под пленками (10–15 мкм) композиций на базе свежего нерафинированного рапсового масла или отходов его переработки стадии О1. Поляризационные кривые представлены на рис. 1. Определены потенциал $E_{кор}$ и ток коррозии $i_{кор}$, тафелевы коэффициенты наклона анодной b_a и катодной b_k ветви кривой, защитный эффект при $E_{кор}$ ($Z_{кор}$) и анодном потенциале $-0,10$ В (Z_a). Результаты представлены в табл. 4. Нанесение пленки РМ ускоряет катодную реакцию восстановления растворенного кислорода и тормозит анодную реакцию ионизации металла (рис. 1). Оба эти эффекта должны вести к повышению потенциала коррозии ($E_{кор}$), что и наблюдается экспериментально. Введение в защитную пленку 20 мас.% О1 не влияет на скорость реакции



(другие катодные процессы в 0,5 М NaCl маловероятны) и тормозит анодную ионизацию металла (рис. 1, кривые 2 и 3). При смещении потенциала от $E_{кор}$ в катодную область на 0,06–0,09 В кислородная деполяризация протекает на предельном токе в силу малой растворимости O_2 в воде и минерализованных водных средах (коэффициент Бунзена для O_2 в воде порядка 0,03 при 20 °С [7] и должен еще более снизиться в присутствии поваренной соли). Поэтому протяженность тафелевских участков кривых катодного восстановления растворенного кислорода невелика. Сталь, покрытая пленкой рапсового масла, в 0,5 М растворе NaCl корродирует в активном состоянии. Более того, на анодной ветви поляризационной кривой наблюдаются протяженные тафелевские участки, и даже при внешних анодных токах порядка 10^2 А/м² не удается наблюдать максимумы пассивации. Так как нанесение рапсо-

вого масла при сравнительно малых временах коррозионных испытаний (τ) стимулирует коррозию, можно полагать, что лимитирующей является катодная реакция (1). Однако с ростом τ $Z > 0$, что можно, в первом приближении, рассматривать, как переход к лимитирующей стадии ионизации стали. Сравнительно низкая величина Z композиций на базе РМ в хлоридных растворах обусловлена тем, что при нанесении составов до их погружения в коррозионную среду на поверхности стали адсорбируются компоненты рапсового масла. В 0,5 М NaCl хлорид-ионы в результате конкурентной адсорбции вытесняют их, занимая наиболее активные центры на поверхности металла, что и снижает защитную эффективность поверхностных масляных пленок (табл. 4).

Величины тафелевского наклона линейных анодных участков зависят от состава поверхностных масляных пленок. Анодная ионизация ведет к повышению защитного действия пленок. Это является дополнительным доказательством существенного торможения исследуемыми пленками анодного процесса, когда погрешности, связанные с протеканием (1), практически полностью отсутствуют. Таким образом, становится очевидной необходимость введения антикоррозионных присадок в РМ, как растворитель-основу, если предполагается использование его композиций в хлоридсодержащих средах.

При отсутствии агрессивных по отношению к поверхности стали ионов Cl^- в условиях знакопеременной нагрузки (колебания температуры и относительной влажности воздуха) и продолжительных испытаниях в термовлагокамере Г-4, а тем более в натуральных условиях картина совершенно иная. В гигростате Г-4 имеет место равномерное коррозионное поражение поверхности. На незащищенной стали оно наблюдается уже на 2-е сутки экспозиции образцов (45 % поверхности). Защитное действие рассматриваемых композиций свежего РМ заметно выше такового в солевом растворе (табл. 5). Причем эффективно уже и само рапсовое

Таблица 5

Защитное действие композиций (Z) на базе свежего рапсового масла при 100%-ой относительной влажности воздуха (гигростат Г-4) (экспозиция 30 суток)

| Состав | $h_{пленки}$, мкм | Z , % | Доля пораженной поверхности, % (визуальная оценка) |
|----------------|--------------------|---------|--|
| Без покрытия | – | – | 100 |
| Рапсовое масло | 31 | 99 | 5 |
| О1 | 32 | 98 | 5 |

Таблица 6

Защитное действие композиций (Z) на базе окисленного рапсового масла (гигростат Г-4) (экспозиция 21 суток)

| Состав | $h_{пленки}$, мкм | Z , % | Доля пораженной поверхности, % |
|------------------|--------------------|---------|--------------------------------|
| Без покрытия | – | – | 100 |
| РМ | 29 | 71 | 35 |
| РМ + 20 мас.% О1 | 29 | 97 | 20 |
| О1 | 62 | 95 | 15 |

Таблица 7

Результаты натурно-стендовых испытаний СтЗ
в отсутствие и при наличии покрытий
на базе рапсового масла (PM) в течение 3 и 6 месяцев

| Состав пленки | 3 месяца | | 6 месяцев | | \bar{Z} , % |
|---------------|-----------------------------|------|-----------------------------|------|---------------|
| | K_2 , г/м ² ·ч | Z, % | K_2 , г/м ² ·ч | Z, % | |
| Без покрытия | 0,0120 | – | 0,0140 | – | – |
| PM | 0,0005 | 96 | 0,0002 | 99 | 98 |
| O1 | 0,0040 | 66 | 0,0007 | 95 | 81 |

масло. Можно было ожидать аналогичных эффектов и в условиях натурно-стендовых испытаний. Окисленное рапсовое масло, его композиция с продуктами стадии O1 и сами отходы стадии O1 также проявляют высокую защитную эффективность (табл. 6) в условиях термовлагокамеры Г-4. Обращает на себя внимание аналогичное таковому в 0,5 М растворе NaCl снижение Z окисленного PM по сравнению со свежим (табл. 2, 3, 5, 6).

Натурно-стендовые испытания в условиях городской атмосферы в период ноябрь 2006 г. – май 2007 г. (табл. 7) обнаружили 15-кратное увеличение защитного действия свежего рапсового масла (табл. 1 и 7). Z отходов после гидратации несколько меньше, чем таковое свежего нерафинированного масла. Независимо от состава коррозионной среды (отсутствие или наличие

ионов Cl⁻) защитная эффективность масляных покрытий со временем увеличивается (табл. 3 и 7).

ЛИТЕРАТУРА

1. Щербаков В.Г. Технология получения растительных масел. М.: Пищевая пром-сть, 1992. 287 с.
2. Прохоренков В.Д., Князева Л.Г., Петрашев А.И. и др. Защита от атмосферной коррозии отработанными маслами, ингибированными продуктами их очистки. Сообщение 1: Оценка физико-химических свойств остаточных продуктов очистки и регенерации отработанных моторных масел // Практика противокоррозионной защиты. 2005. № 4 (38). С. 39-49.
3. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Соколова Н.П., Булгакова Р.А. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 5. С. 511-516.
4. Вигдорович В.И., Дольская Ю.С., Прохоренков В.Д., Черникова Л.А., Тужилкина Н.В. Использование отработанного моторного масла для защиты от коррозии сельскохозяйственной техники // Защита металлов. 1986. Т. 22. № 1. С. 164-168.
5. Тотюников Б.Н. Химия жиров. М.: Пищевая пром-сть, 1974. 446 с.
6. Стопский В.С., Ключкин В.В., Андреев Н.В. Химия жиров и продуктов переработки жирового сырья. М.: Пищевая пром-сть, 1992. 370 с.
7. Справочник химика. М.: Химия, 1964. Т. 3. С. 316.

Поступила в редакцию 14 ноября 2009 г.

Tanygina E.D., Prusakova A.V., Uryadnikova A.A. Perspectives of usage of the colza-oil waste.

The electrochemical, full-scale and the tests in 0,5 M NaCl solution of the carbonaceous steel have been carried out. The steel has been covered with the colza oil's and its composition with its hydration's waste products and just hydration's waste products coatings.

Key words: rubsen oil; electrochemical corrosion; protective covering.

УДК 620.193

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗЕ И ЕГО ПРОНИКНОВЕНИЯ В МЕТАЛЛ В ВОДНО-ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ HCl

© Л.Е. Цыганкова, Д.В. Балыбин, А.М. Орлова

Ключевые слова: этиленгликоль; железо; катод; гуанидин; кинетика; диффузия; мембрана.

Изучено влияние концентрации ионов водорода, гуанидина, потенциала и перенапряжение водорода на кинетику реакции выделения водорода на железе и его проникновение в металл в водно-этиленгликолевых растворах HCl с ионной силой, равной 1, содержащих 10 мас.% H₂O.

ВВЕДЕНИЕ

Реакция выделения водорода (РВВ) из кислых растворов на различных металлах является в электрохимии наиболее изученной [1–4]. Однако интерес к ее исследованию не угасает [5], т. к. помимо очень большого теоретического интереса она чрезвычайно важна в практическом отношении. Кинетические закономерности этой реакции определяют условия и эффективность получения водорода, часто обуславливают коррозионные разрушения металлов не только за счет поражения их поверхности (общая и локальная коррозия),

но и вследствие абсорбции водорода, ведущей к охрупчиванию с существенной потерей механических свойств.

Вместе с тем экспериментальные результаты указывают на существенное влияние природы индивидуального и состава смешанного растворителя на перенапряжение водорода (η_H) при постоянстве материала катода [6–8]. Указывается, в частности, на снижение η_H при замене воды метанолом на Bi [9], этанолом на Ni [10] и Fe [11–12], этиленгликолем на Hg [13] и Fe [14].

Принципиальное значение имеет вопрос роли растворителя в диффузии водорода в металл и его абсорб-