

УДК 620.193

КОНСЕРВАЦИОННЫЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

© С.Ю. Парамонов, Л.Е. Цыганкова

Paramonov S.Yu., Tsygankova L.E. The conservation compositions based on the waste oils against steel atmospheric corrosion. The results of the investigation of oil – thickening ability of the boric acid ether are presented. The considering compositions have the satisfactory protective effect against carbonaceous steel atmospheric corrosion. They absorb water to form the emulsions having considerable viscosity.

Разработка антикоррозионных консервационных материалов, состоящих в идеале из растворителя-основы и полифункциональной присадки, является весьма актуальной задачей в настоящее время [1, 2]. Использование же отработанных масел в качестве растворителя-основы довольно перспективно, исходя из экологической целесообразности их утилизации. Кроме того, отработанные нефтяные масла относятся к третьему классу опасности.

В данном сообщении приводятся результаты исследования свойств масляных составов, содержащих полифункциональную присадку ТС, представляющую собой продукт конденсации этаноламина с борной кислотой и соапстоками подсолнечного масла в соотношении 1:1. Изучалось три вида масел: моторное отработанное (ММО), ММО осветленное, И-20А отработанное. Качество отработанных нефтяных масел в нашей стране регламентируется согласно ГОСТ 21046-86, в основном, по вязкостным характеристикам.

Загущающая способность ТС по отношению к ММО показана на рис. 1. Введение 1 % присадки в ММО повышает его кинематическую вязкость ν примерно на 13 %, а увеличение концентрации добавки до 10 % – на 72 % (20 °C). С возрастанием температуры (30–80 °C) эффект загущения при низких концентрациях выражен слабее, при высоких – напротив, сильнее.

ММО осветленное характеризуется в 1,1 раз более низкой кинематической вязкостью при 20 °C, чем ММО. Соответственно введение присадки в тех же концентрациях, что и в ММО, приводит к меньшему загущению, и состав, содержащий 10 % ТС, оказывается в 1,2 раза менее вязким.

Отработанное масло И-20А по сравнению с неиспользованным имеет в 1,5 раза более высокую вязкость при 20 °C. Добавка ТС обуславливает более сильное загущение, чем в ММО и ММО осветленном, а также в свежих И-20А и трансформаторном масле [3] при всех изученных температурах. Кинематическая вязкость всех исследованных композиций довольно велика, что коррелирует с высокой вязкостью исходных масел.

Представление экспериментальных результатов в полулогарифмических координатах $\lg \nu = F(t)$ позволяет выявить ряд дополнительных особенностей. Соответствующие кривые, благодаря наличию точек излома, позволяют судить о структурных изменениях в системе (начало образования мицелл, агрегация мицелл и т. п.).

На рис. 2 показана зависимость $\lg \nu = F(t)$ для композиций ТС в ММО. На кривых отсутствуют точки перегиба в области высоких температур при всех концентрациях ТС. Это, вероятно, можно объяснить тем, что подобные составы характеризуются наличием мицеллярных структур, разрушение которых происходит при температурах, превышающих исследуемый температурный интервал. Однако при 50° и 60 °C на всех кривых, в том числе и при отсутствии ТС в ММО, наблюдаются изломы, по-видимому, обусловленные присадками,

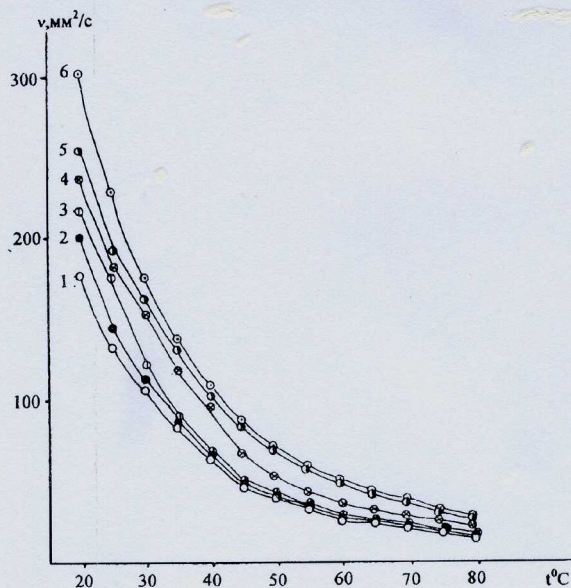


Рис. 1. Влияние концентрации ТС и температуры на кинематическую вязкость ν его композиций в ММО; $C_{\text{Пав}}$, мас. %:
1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7; 6 – 10

содержащимися в ММО. Так, известно, что в данном масле присутствуют различные загрязнители. Свыше 80 % среди них – это частицы размером до 5 мкм. Они повышают общую загрязненность масла, придают ему темный непрозрачный вид, но не являются концентраторами коррозионного процесса. В ММО присутствуют также нерастворимые продукты глубокого окисления углеводородов, в частности, смолисто-асфальтовые вещества, к которым относятся смолы, асфальтены, карбены, карбоиды и т. д. Смолы и асфальтены обладают ярко выраженным ингибирующим эффектом [4].

Зависимость $\lg v = F(t)$ для композиций ТС в осветленном ММО характеризуется наличием только одного перегиба при 55 °С для всех составов, в том числе и в отсутствие присадки, что, видимо, обусловлено ПАВ, содержащимися в исходном масле. Таким образом, в ММО и ММО осветленном никаких структурных превращений, обусловленных наличием ТС, при изменении температуры, не происходит. В композициях ТС в отработанном И-20А масле картина несколько иная (рис. 3). Во-первых, для всех составов, в том числе и в отсутствие ТС, на кривых наблюдается точка перегиба при 40 °С, что, очевидно, обусловлено заводскими присадками. Исключение составляет лишь состав с 10 % ТС. Видимо, эта добавка при данной концентрации нивелирует действие других присадок. Зато при этой концентрации, а также при 5 и 7 мас. % ТС точка перегиба наблюдается при 65 °С, а при более низком содержании добавки – при 60 °С. Это уже можно связать со структурными превращениями, обусловленными исследуемой присадкой, причем при больших концентрациях они происходят при более высокой температуре.

Важно было проверить, являются ли полученные величины кинематической вязкости функцией только природы композиций. Согласно [5], такой вывод можно сделать в случае ламинарного течения жидкости в капилляре вискозиметра, которая характеризуется критерием Рейнольдса $Re < 2300$, где $Re = \frac{ud}{v}$; причем u – линейная скорость течения, связанная с объемом вытекающей жидкости V соотношением $u = \frac{V}{S\tau}$; d – диаметр капилляра, v – кинематическая вязкость. В свою очередь, $S = \frac{\pi d^2}{4}$, тогда

$$Re = \frac{4V}{\pi d \tau v} \quad (1)$$

В исследуемых композициях возможно возникновение взвешенных частиц, способствующих ранней турбулентности [5]. Поэтому критериальная величина Re должна быть снижена до 1200. В таблице 1 приведены данные расчетов по уравнению (1) для исследуемых композиций ТС в маслах, из которых следует, что критерий Re был существенно ниже предельной для ламинарного течения величины.

Согласно современной теории жидкостей, развитой Френкелем и Эйрингом, передвижение молекул жидкости

относительно друг друга происходит путем последовательного перемещения в полости, имеющиеся в жидкости. Частота перемещения молекул в жидкости тем выше, чем больше средняя кинетическая энергия колебательного теплового движения и чем меньшую работу надо затратить для того, чтобы молекула могла совершить скачок.

Поэтому с повышением температуры промежутки времени между перемещениями молекул в соседние равновесные положения будут сравнительно короче, а жидкость подвижнее. Кроме того, с ростом температуры все большее число молекул будет обладать энергией активации, необходимой для совершения скачка.

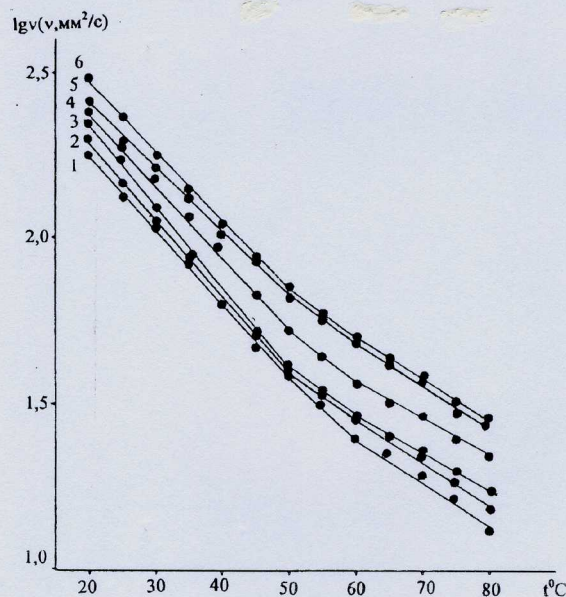


Рис. 2. Зависимость логарифма кинематической вязкости состава на основе ТС и ММО от концентрации ПАВ и температуры; $C_{\text{ПАВ}}$, мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7; 6 – 10

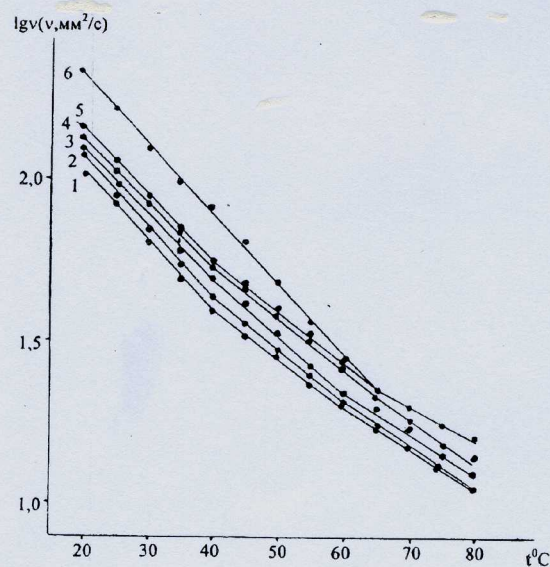


Рис. 3. Зависимость логарифма кинематической вязкости состава на основе ТС и масла И-20А отработанного от концентрации ПАВ и температуры; $C_{\text{ПАВ}}$, мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7; 6 – 10

Таблица 1

Связь числа Рейнольдса (Re) с температурой композиции
на основе ММО, ММО осветленного и И-20А отработанного масел (изотермические условия)
и концентрацией в них ТС при течении состава в капилляре вискозиметра Оствальда

Концентрация ТС в масле, мас. %	Температура, °C												
	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80
ММО													
0	0,14	0,25	0,38	0,62	1,05	1,98	2,84	4,26	7,17	7,17	11,1	15,5	25,5
1	0,11	0,21	0,34	0,58	1,01	1,89	2,68	3,79	5,42	7,56	8,79	12,9	19,7
10	0,05	0,08	0,14	0,23	0,36	0,56	0,85	1,22	1,77	2,36	2,81	4,26	5,35
ММО осветленное													
0	0,08	0,13	0,28	0,38	0,62	0,98	1,51	2,20	3,23	4,46	6,34	8,53	11,3
1	0,06	0,12	0,22	0,37	0,58	0,95	1,48	2,13	3,19	4,46	6,34	8,53	11,3
10	0,03	0,05	0,10	0,16	0,28	0,49	0,84	1,41	2,12	3,00	4,25	5,92	7,90
И-20А отработанное													
0	0,38	0,59	1,04	1,68	2,65	3,79	5,21	7,65	10,1	14,9	18,4	23,0	33,3
1	0,30	0,53	0,86	1,40	2,19	3,30	4,73	6,87	9,93	14,4	18,4	23,0	33,3
10	0,09	0,15	0,27	0,41	0,73	1,03	1,76	3,64	5,39	7,71	10,9	14,4	15,9

Таблица 2

Величины энергий активации (E_a , кДж/моль) вязкого течения композиций ТС
в ММО (числитель) и И-20А отработанном (знаменатель)

$C_{ТС}, \%$	$\frac{E_{a,1}(20-50^\circ\text{C})}{E_{a,1}(20-40^\circ\text{C})}$	$\frac{E_{a,2}(50-60^\circ\text{C})}{E_{a,2}(40-65^\circ\text{C})}$	$\frac{E_{a,3}(60-80^\circ\text{C})}{E_{a,3}(65-80^\circ\text{C})}$
0	$\frac{42}{36}$	$\frac{38}{29}$	$\frac{27}{25}$
1	$\frac{42}{38}$	$\frac{31}{33^{**}}$	$\frac{29}{25^{**}}$
10	$\frac{42}{42^*}$	$\frac{35}{-}$	$\frac{29}{28}$

* – для этого состава интервал температур 20–65 °C; ** – интервалы температур $E_{a,2}$ (40–60 °C) и $E_{a,3}$ (60–80 °C)

Таблица 3

Величины энергий активации (E_a , кДж/моль) вязкого течения композиций ТС в ММО осветленном

$C_{ТС}, \text{мас. \%}$	$E_{a,1}(20-55^\circ\text{C})$	$E_{a,2}(55-80^\circ\text{C})$
0	37	29
1	38	29
10	44	32

При этом также происходит термическое расширение жидкости, приводящее к возрастанию числа и размеров полостей. Все это приводит к снижению внутреннего трения или повышению текучести [6]. В жидкости, характеризующейся мицеллярной структурой, движущейся частицей, очевидно, является мицелла с внутримицеллярной жидкостью. Вязкость изменяется с температурой приблизительно по экспоненциальному закону:

$$\eta = A \cdot e^{E_a/RT}, \quad (2)$$

где E_a – энергия активации вязкого течения.

Логарифмируя уравнение (2), графически на основе зависимости $\lg \eta - 1/T$ легко найти значение E_a по тангенсу угла наклона полученной прямой линии. Очевидно, величина E_a будет оставаться постоянной в том температурном интервале, в котором не меняется степень агрегации мицелл.

Рассчитанные значения энергий активации уменьшаются при перемещении в область более высоких температур и при уменьшении содержания присадки в исследуемом масле (табл. 2–3). Они в области низких температур в 1,3–1,5 раза выше, чем при более высоких температурах.

Представляет интерес изучение водопоглощающей способности рассматриваемых композиций ТС в исследуемых маслах. Для количественной оценки водопоглощения использовали объемный коэффициент ρ , характеризующий объем воды, поглощенный единицей объема масла [7]. Определение проводили по методике, описанной в [3].

Полученные результаты приведены в таблице 4. Очевидно, что композиции ТС в масле И-20А отработанном способны образовывать 50 %-ную эмульсию во всем интервале исследуемых концентраций в области

изученных температур. Для составов на основе ММО и ММО осветленного количество поглощенной воды увеличивается с ростом температуры эмульгирования и с увеличением концентрации ПАВ в изотермических условиях.

Поглощение воды композициями ТС во всех трех изучаемых маслах приводит к значительному повышению кинематической вязкости в исследуемом интервале температур (рис. 4). Следует отметить, что в области высоких температур для всех концентраций ТС в масле И-20А отработанном происходит полное разложение эмульсионного слоя на водную и масляную составляющие, то есть выделение поглощенной воды в самостоятельную фазу (на рисунке 4 обрыв линии).

При концентрации ТС 1–7 мас.% такое разложение происходит при 70 °С, а при $C_{\text{ПАВ}} = 10\%$ – при 75 °С. Таким образом, наблюдается тенденция увеличения температурной устойчивости эмульсионного слоя с ростом концентрации присадки.

Оценка защитной эффективности исследуемых композиций по отношению к углеродистой стали Ст3 проводилась в 3 %-ном растворе NaCl при комнатной температуре. Пленки масляных композиций наносили на образцы путем погружения их в исследуемые составы при 20 °С на 15 минут с последующей выдержкой их на воздухе в течение суток в подвешенном состоянии для формирования пленки при комнатной температуре. Продолжительность коррозионных испытаний составляла 14 суток. Соответствующие результаты приведены в таблице 5, из которой следует, что максимальное защитное действие наблюдается для композиций ТС в отработанном масле И-20А.

С ростом концентрации присадки увеличивается толщина покровной пленки и возрастает защитная способность исследуемых составов. Защитная эффективность композиций на основе отработанных масел выше, чем в случае свежих И-20А и трансформаторного [3]. Очевидно, что концентрация присадки должна быть не ниже 7 %, а, вероятно, выше для достижения удовлетворительного защитного эффекта.

Таким образом, достаточно высокая вязкость отработанных масел и загущающая способность исследуе-

мой присадки, а также удовлетворительная защитная эффективность изученных масляных композиций в растворах хлорида натрия свидетельствуют о возможности их использования при создании малокомпонентных антикоррозионных составов для защиты стали в атмосферных условиях.

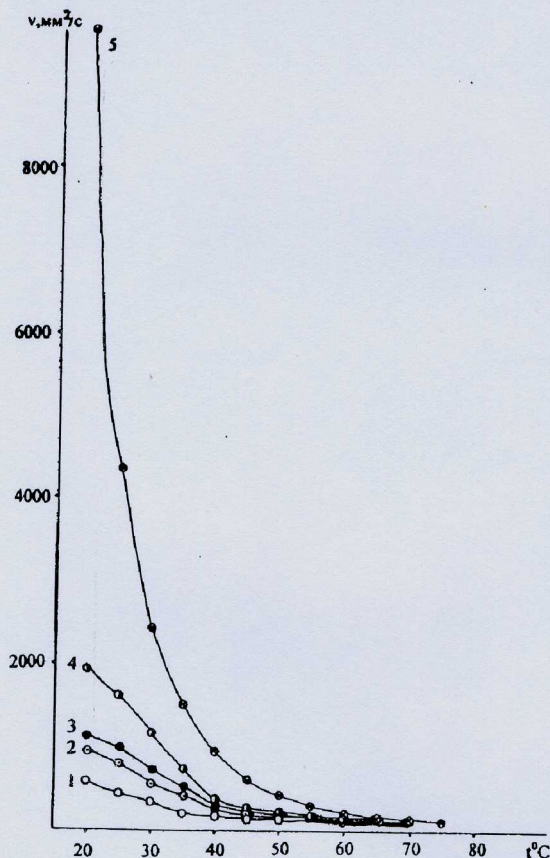


Рис. 4. Вязкостно-температурные характеристики композиций ТС в И-20А отработанном, эмульгировавших воду при 40 °С; $C_{\text{ПАВ}}$, мас. %: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 7; 5 – 10

Таблица 4

Объемные коэффициенты водопоглощения ρ как функция температуры эмульгирования и концентрации ПАВ для композиций ТС в исследуемых маслах

$C_{\text{ТС}}$, мас. %	Температура, °С								
	20			40			60		
	ММО	ММО освет.	И-20А отраб.	ММО	ММО освет.	И-20А отраб.	ММО	ММО освет.	И-20А отраб.
1	0,175	0,25	0,975	0,425	0,4	1	1	0,4	1
3	0,24	0,35	1	0,55	0,5	1	1	0,55	1
5	0,325	0,5	1	0,6	0,6	1	1	1	1
7	0,375	0,95	1	1	1	1	1	1	1
10	0,65	1	1	1	1	1	1	1	1

Таблица 5

Защитное действие композиций ТС в различных отработанных маслах по отношению к стали Ст3
в 3 %-ном растворе NaCl при 20 °С (температура формирования пленки 20 °С)

Состав композиции	Толщина пленки, мкм	K , г/м ² ·ч	Z , %	Степень поражения поверхности, %
Без покрытия	–	0,0993	–	100
5 % ТС + ММО	12,6	0,0534	46,2	65
7 % ТС + ММО	15,5	0,0472	52,5	60
5 % + ММО осветленное	15,3	0,059	40,6	70
7 % + ММО осветленное	17,3	0,04825	51,4	60
5 % + И-20А отработанное	15,4	0,0505	49,1	65
7 % + И-20А отработанное	20,0	0,0405	59,2	60

ЛИТЕРАТУРА

1. Вигдорович В.И., Сафронова Н.В., Прохоренков В.Д. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 5. С. 511-515.
2. Шель Н.В., Вигдорович В.И., Поздняков А.П. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1999. Т. 42. № 1. С. 3-13.
3. Парамонов С.Ю., Бернацкий П.Н., Цыганкова Л.Е. // Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки. Тамбов, 2001. Т. 6. Вып. 2. С. 183-188.
4. Прохоренков В.Д., Вигдорович В.И. Рекомендации по разработке и применению консервационных материалов для защиты сельскохозяйственной техники от коррозии на основе использования химических и нефтехимических производств и отработанных масел. Тамбов, 1998. 48 с.
5. Фридрихсберг А.Д. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1984. 368 с.
6. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1964. 574 с.
7. Шель Н.В., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Бернацкий П.Н. и др. // Практика противокоррозионной защиты. 1998. № 3 (9). С. 13-39.

Поступила в редакцию 30 апреля 2002 г.