Тип статьи: научная
УДК 620.193
DOI: 10.35887/2305-2538-2023-4-107-117

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИРОВАННОГО РАПСОВОГО МАСЛА ДЛЯ ЗАЩИТЫ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ТЕХНИКИ В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА СЕРЫ В АТМОСФЕРЕ

Лариса Геннадьевна Князева [1]
[1] *Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, г. Тамбов, Россия*
[1] Knyazeva27@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3232-2210

Автор, ответственный за переписку: Лариса Геннадьевна Князева, Knyazeva27@mail.ru
Corresponding author: Larisa Knyazeva, Knyazeva27@mail.ru

Реферат. *Диоксид серы, присутствующий в атмосферах сельскохозяйственных производств, является активным стимулятором коррозионных процессов. Изучали защитную эффективность композиций на основе рапсового масла (РМ) и Эмульгина в качестве ингибитора коррозии (ИК) при коррозии углеродистой стали Ст3 в 0,5М растворе NaCl, находящимся в равновесии с диоксидом серы в зависимости от продолжительности выдержки электродов в рабочей среде. Модельные атмосферы создавали в герметичных пластиковых емкостях. Были выбраны: исходная концентрации диоксида серы в диапазоне от 0,1 до10 об. %, соотношение объемов газовой и жидкой фаз, равное1 ,4. По вязкостно-температурным кривым установлено, что Эмульгин обладает загущающим эффектом по отношению к РМ, благодаря образованию мицеллярных структур. Установлено, что массоперенос влаги через масляные пленки РМ с Эмульгином возрастает с ростом концентрации* SO_2 *и продолжительности эксперимента и падает с ростом концентрации Эмульгина. Скорость коррозии углеродистой стали в газовой и жидкой фазах увеличивается с ростом исходной концентрации диоксида серы в воздухе. Установлено, что плёнки неингибированного РМ обеспечивают защитную эффективность углеродистой стали в 0,5 М растворе NaC1, находящемся в равновесии с газовой фазой, содержащем до 0,001 об.% диоксида серы, в 92-93%. При равновесной концентрации диоксида серы в газовой фазе более 0,001 об. % в защитную пленку целесообразно вводить 7 – 10 масс.% Эмульгина.*

Ключевые слова: *коррозионные разрушения, диоксид серы, защитная эффективность, рапсовое масло, Эмульгин, продолжительность выдержки.*

EVALUATION OF THE EFFICIENCY OF INHIBITIONED RAPSE OIL FOR PROTECTION OF AGRICULTURAL MACHINERY IN THE PRESENCE OF SULFUR DIOXIDE IN THE ATMOSPHERE

Larisa Knyazeva [1]
[1] *All-Russian Research Institute for Use machinery and Petroleum products in Agriculture, Tambov, Russia*
[1] Knyazeva27@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3232-2210

Abstract. *Sulfur dioxide, present in the atmospheres of agricultural production, is an active stimulator of corrosion processes. We studied the protective effectiveness of compositions based on rapeseed oil (RM) and Emulgin as a corrosion inhibitor (CI) in the corrosion of carbon steel St3 in a 0.5 M NaCl solution in equilibrium with sulfur dioxide depending on the exposure time of the electrodes in the working environment. Model atmospheres were created in sealed plastic containers. The initial concentration of sulfur dioxide in the range from 0.1 to 10 vol.%, the ratio of the volumes of the gas and liquid phases, equal to 1.4 were chosen. It has been established from viscosity-temperature curves that*

Emulgin has a thickening effect in relation to PM, due to the formation of micellar structures. It has been established that the mass transfer of moisture through the oil films of RM with Emulgin increases with an increase in the SO2 concentration and the duration of the experiment and decreases with an increase in the Emulgin concentration. The corrosion rate of carbon steel in the gas and liquid phases increases with an increase in the initial concentration of sulfur dioxide in the air. It has been established that films of non-inhibited PM provide the protective effectiveness of carbon steel in a 0.5 M NaCl solution in equilibrium with the gas phase, containing up to 0.001 vol.% sulfur dioxide, in 92-93%. 7 - 10 wt.% Emulgin, it is advisable to introduce into the protective film at an equilibrium concentration of sulfur dioxide in the gas phase of more than 0.001 vol. %.

Keywords: *corrosion damage, sulfur dioxide, protective effectiveness, rapeseed oil, emulgin, exposure time.*

Для цитирования: Князева Л.Г. Оценка эффективности ингибированного рапсового масла при защите сельскохозяйственной техники в присутствии диоксида серы в атмосфере // Наука в Центральной России. 2023. Т. 64, № 4. С. 107-117. https://doi.org/10.35887/2305-2538-2023-4-107-117.

For citation: Knyazeva L. Evaluation of the efficiency of inhibitioned rapse oil for protection of agricultural machinery in the presence of sulfur dioxide in the atmosphere. *Nauka v central'noj Rossii =* Science in the Central Russia: 2023; 64(4): 107-117. (In Russ.) https://doi.org/10.35887/2305-2538-2023-4-107-117.

Введение. В развитии сельскохозяйственных растений большую роль играет сера. Растения получают соединения серы из почвы, куда они попадают с минеральными и органическими удобрениями, с посевным материалом и атмосферными осадками (незначительное количество), адсорбируются из атмосферного воздуха в виде диоксида серы (SO_2), который является его обязательным микрокомпонентом. Следовательно, возможен контакт рабочих органов сельскохозяйственной техники для растениеводства с диоксидом серы. Сам диоксид серы используется в сельскохозяйственном производстве как консервант для сухофруктов, как антибактериальное средство для обработки теплиц, как антибиотик и антиоксидант в виноделии, для очистки хлорированных сточных вод в виноделии и животноводстве, для уничтожения крыс и других грызунов.

Диоксид серы является активным стимулятором коррозии углеродистой стали [1,2], которую при температурах ниже 60^0С вызывает преимущественно конденсация сернистой кислоты (H_2SO_3), появление которой увеличивает кислотность пленки влаги на поверхности металла и ее электропроводность, что ускоряет коррозионные разрушения. H_2SO_3 к тому же может адсорбироваться продуктами коррозии, что также значительно ускоряет коррозию стали.

Коррозионные разрушения зависят от относительной влажности воздуха (Н). С превышением некоторого критического значения Н, скорость коррозии углеродистой стали начинает быстро увеличиваться с ростом концентрации SO_2 в газовой фазе. Содержание диоксида серы в атмосфере (фоновая концентрация) существенно зависит, в том числе, от географического места проведения измерений [3].

Таким образом, проблема защиты углеродистой стали от атмосферной коррозии в присутствии диоксида серы существует, в том числе и в сельскохозяйственном производстве. Практически по всей территории России углеродистая сталь нуждается в защите от стимулирующего коррозию действия диоксида серы [3], который присутствует в атмосфере. В работах [2,4 - 8] для защиты от атмосферной коррозии в присутствии SO_2 предлагались покрытия на основе минеральных и синтетических моторных и индустриальных масел, в том числе отработанных), ингибированных ИФХАН-29А, ПВК, ТВК-1 и др. Концентрации SO_2 в атмосфере [1,2] определяет коррозионные потери на стали Ст3. Очевидно, что на металлической поверхности молекул SO_2 адсорбируется тем больше, чем больше концентрация диоксида серы в атмосфере.

Диоксид серы хорошо растворяется в воде и взаимодействует с ней по реакции:

$$SO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2SO_3 \quad (1)$$

поэтому равновесная концентрация SO_2 над жидкой водной фазой может существенно отличаться от исходной, как показано в таблице 1.

При концентрации диоксида серы, не превышающей 0,1 М в воде доминирует гидрат оксида $SO_2 \cdot H_2O$ [2]. При сопоставимых объёмах жидкой и газовой фаз концентрации возникающих в водной фазе продуктов растворения SO_2 и их взаимодействия с водой (HSO_3^-, SO_3^{2-}), зависят от соотношения объёмов газовой ($V_г$) и жидкой ($V_ж$) фаз, которые определяют систему, в целом. При $V_г >> V_ж$ такая зависимость исчезает.

При изменении исходной концентрации диоксида серы в газовой фазе от $5 \cdot 10^{-5}$ до 10,0 об.% ожидаемо будет снижаться pH жидкой фазы в диапазоне от 6,9 до 2,4, равновесная концентрация при этом будет изменяться в диапазоне $7{,}6 \cdot 10^{-12}$ – $6{,}7 \cdot 10^{-2}$. Как следует из таблицы 1, величины исходной и равновесной концентрации диоксида серы в газовой фазе существенно отличаются друг от друга.

Таблица 1- Зависимость концентрации H_2SO_3, HSO_3^-, SO_3^{2-}и pH растворов от концентрации диоксида серы в газовой фазе при $V_г/V_ж$ = 1,4

$C_{SO_2,исх}$, об. %	$C_{SO_2,равн}$, об. %	pH	$C_{H_2SO_3}$, ммоль/л	$C_{HSO_3^-}$, ммоль/л	$C_{SO_3^{2-}}$, ммоль/л
$5 \cdot 10^{-5}$	$7{,}6 \cdot 10^{-12}$	6,9	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$	$9{,}6 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}9 \cdot 10^{-10}$	6,5	$5{,}0 \cdot 10^{-9}$	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	$4{,}2 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}7 \cdot 10^{-8}$	5,5	$5{,}0 \cdot 10^{-7}$	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$	$5{,}9 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-2}$	$1{,}1 \cdot 10^{-7}$	5,2	$1{,}9 \cdot 10^{-6}$	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$
$2 \cdot 10^{-2}$	$2{,}7 \cdot 10^{-6}$	4,5	$4{,}7 \cdot 10^{-5}$	$2{,}8 \cdot 10^{-2}$	$6{,}2 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-1}$	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	4,2	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$	$5{,}7 \cdot 10^{-2}$	$6{,}2 \cdot 10^{-5}$
0,5	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	3,6	$4{,}6 \cdot 10^{-3}$	$2{,}8 \cdot 10^{-1}$	$6{,}2 \cdot 10^{-5}$
1,0	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	3,3	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$	$5{,}5 \cdot 10^{-1}$	$6{,}2 \cdot 10^{-5}$
3,0	$8{,}1 \cdot 10^{-3}$	2,8	$1{,}4 \cdot 10^{-1}$	1,6	$6{,}2 \cdot 10^{-5}$
5,0	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	2,6	$3{,}6 \cdot 10^{-1}$	2,5	$6{,}2 \cdot 10^{-5}$
10,0	$6{,}7 \cdot 10^{-2}$	2,4	1,2	4,5	$6{,}2 \cdot 10^{-5}$

Для исходной концентрации SO_2 в 0,1 об. %, равновесная концентрация в 10000 раз меньше, поэтому предельно-допустимая концентрация рабочей зоны ($ПДК_{р.з}$) не будет превышена ($3{,}8 \cdot 10^{-4}$ об. %), в отличии от предельно допустимой средне-суточной концентрации (ПДКс.с), которая превышена в 2,6 раза. Для заведомо очень высокой концентрации диоксида серы в 10 об. %, что может быть только при залповом выбросе равновесная концентрация SO_2 составит $6{,}7 \cdot 10^{-2}$ об. % (таблица 1), следовательно, при достижении равновесия $ПДК_{р.з}$ будет превышена в 178 раз, а ПДКсс– в 3527 раза. Доминировать при этом будет форма HSO_3^-.

Целью данной работы является исследование защитной эффективности композиций на основе рапсового масла (РМ) и Эмульгина в качестве ИК в атмосферах с диоксидом серы.

Методика эксперимента.

Коррозионные испытания проводили при комнатной температуре на углеродистой стали Ст3 Образцы, размером 25х10х3 мм, подвешивали на капроновых нитях в герметичных пластиковых емкостях, объёмом 1,0 л. С помощью дистиллированной воды создавали относительную влажность воздуха Н ~ 100%. Исходная концентрация диоксида серы составляла от 0,1 до 10 об.%. В ячейки одновременно помещали по три образца в газовую и жидкую фазы, соотношение $V_г/V_ж$ составляло 1,4. Жидкая фаза содержала продукты взаимодействия SO_2 с H_2O. Длительность экспериментов составляла 240 часов. Для очистки стальных образцов от продуктов коррозии использовали 10 %-ный раствор HCl с 1 г/л KI и 5 г/л уротропина в качестве смесевого ингибитора кислотной коррозии.

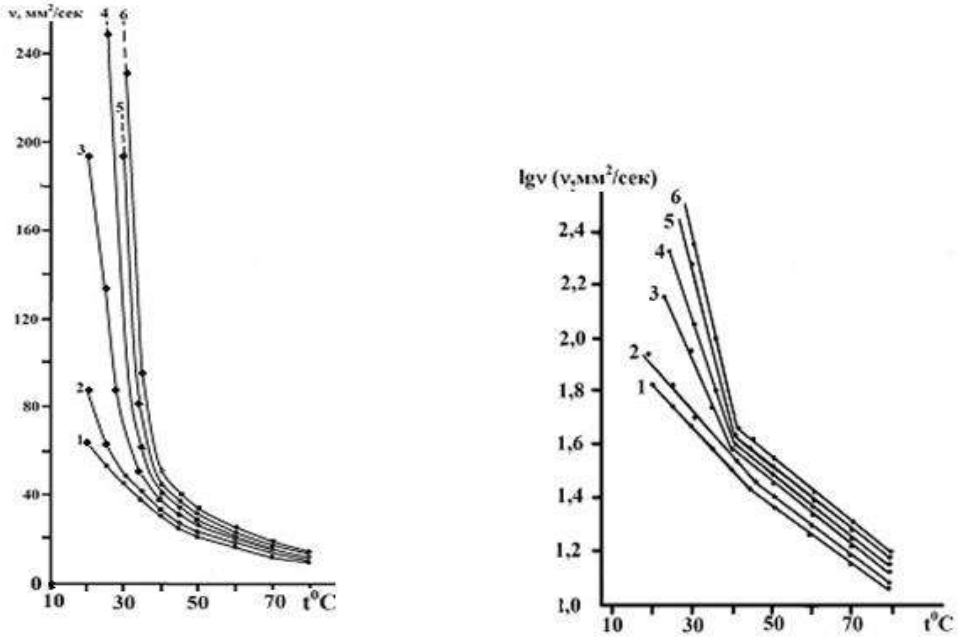
Влагопроницаемость пленок ингибированного рапсового масла в атмосферах с диоксидом серы определяли по методике, описанной в [9].

Противокоррозионную защиту осуществляли с помощью покрытия из РМ с Эмульгином в качестве ингибитора коррозии (ИК). Эмульгин представляет собой кубовые остатки производства высших алифатических аминов ОАО «Азот», г. Березняки, включает фракции высших алифатических аминов однонаправленного действия C_{10}-C_{15} (57,6%) и C_{16}-C_{20} (42,4%) с учетом аддитивного взаимодействия. Высшие алифатические амины - вещества 2-го класса опасности. Предельно допустимая концентрация Эмульгина в воздухе рабочей зоны ПДКр.з.=1 мг/м^3 [10].

Методики исследования изложены в [9,11].

Результаты и обсуждение.

Первоначально исследовали загущающий эффект Эмульгина по отношению к рапсовому маслу (РМ), что отражают вязкостно-температурные кривые (рисунок 1). В диапазоне температур 20-50 ^{0}С кинематическая вязкость достаточно резко падает с температурой, причем скачек повышается с ростом концентрации Эмульгина. При температурах 50-80 ^{0}С изменения вязкости не столь значительны и влияние концентрации ИК не столь заметно. На более информативных кривых в полулогарифмических координатах (рисунок 1б) наблюдается два линейных участка с изломом, величина температуры излома $t_{изл}$ лежит в диапазоне температур 40–45^{0}С, при этой температуре происходят структурные изменения. Можно предположить, что эта $t_{изл}$ является критической, ниже которой происходит мицеллообразование между Эмульгином и РМ.



а) б)

Рисунок 1 - Вязкостно-температурные зависимости рапсового масла, ингибированного Эмульгином в обычных (а) и полулогарифмических (б) координатах.
$C_{ик}$, масс. %: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 3, 4 – 5, 5 – 7, 6 – 10

Значение $t_{изл}$ важно для определения температуры разогрева композиции, так как именно до нее целесообразно разогревать композицию перед нанесением на защищаемую металлическую поверхность, что оптимально с технологической точки зрения и с позиций энергосбережения.

Масляные пленки РМ с Эмульгином проницаемы для воды, как показано на рисунке 2, как в отсутствии диоксида серы, так и в его присутствии, причем с ростом концентрации SO_2, возрастает массоперенос влаги. Массопернос влаги также возрастает с увеличением продолжительности эксперимента и снижается с ростом концентрации Эмульгина.

Очевидно, что с ростом исходной концентрации диоксида серы в воздухе из-за роста переноса влаги через масляную пленку возрастает скорость коррозии углеродистой стали в газовой и

жидкой фазах. Следует отметить, что диоксид серы также стимулирует коррозионные процессы на стальной поверхности из-за разрушающего влияния на воздушно-оксидную пленку на металле, причем он может влиять и на защитную эффективность ИК из-за химического взаимодействия SO_2 (кислотный оксид) с аминами, его составляющими и на фактор времени.

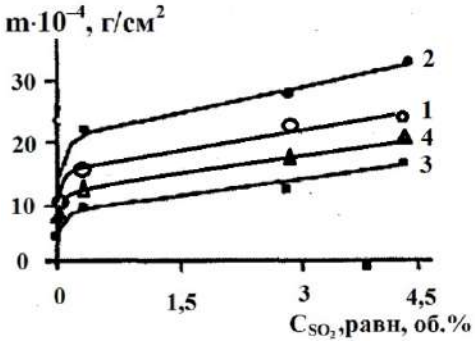
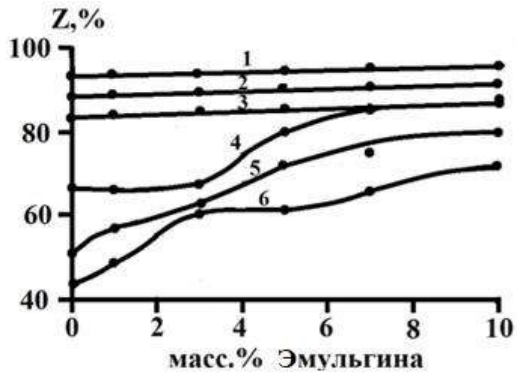


Рисунок 2- Зависимость массы воды, поглощенной цеолитом от равновесной концентрации диоксида серы в атмосфере при Н ~ 100 % после прохождения через пленку РМ, ингибированного Эмульгином, масс. %: 1,2 – 1; 3,4 – 10, при продолжительности, час: 1,3 -1; 2,4 -6

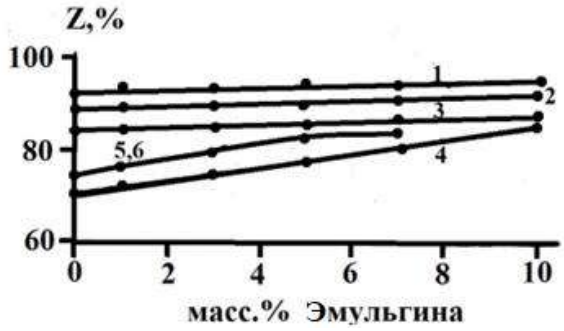
Коррозионные испытания показали, что в отсутствии диоксида серы в модельной атмосфере рапсовое масло само по себе обеспечивает достаточно высокую защитную эффективность на стали: 94 % в объеме раствора и 92 % в газовой фазе (таблица 1, рисунок 3). Вероятно, это происходит за счет присутствия фосфолипидов в его составе. Введение Эмульгина в РМ незначительно повышает его защитную эффективность в жидкой и воздушной среде.

Таблица 1 – Защитная эффективность масляных композиций при коррозии углеродистой стали Ст3 в атмосфере без SO_2 и Н=100%

№ п/п	Масляная композиция		Z, % в среде	
		Эмульгин, масс. %	жидкая среда	воздушная среда
1	РМ	0	94	92
2		1	94	93
3		3	94	93
4		5	95	94
5		7	95	94
6		10	96	95



а)



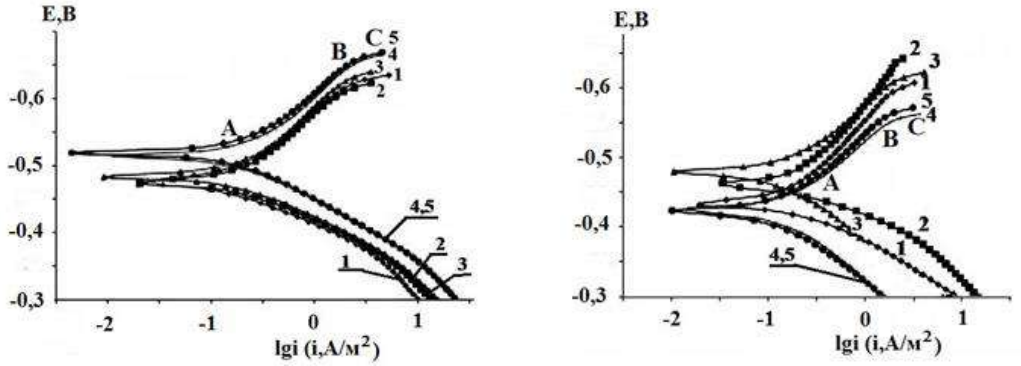
б)

Рисунок 3 – Зависимость защитной эффективности композиций при коррозии углеродистой стали в жидкой (а) и газовой (б) фазах от концентрации Эмульгина в РМ при различной исходной концентрации диоксида серы, об. %: 1 – отсутствует; 2 – 0,1; 3 – 1; 4 – 3; 5 – 5; 6 – 10.

Если в жидкой или воздушной среде присутствует диоксид серы, защитное действие неингибированного РМ снижается с ростом его концентрации. Введение Эмульгина в РМ и рост его концентрации увеличивает значение Z.

До определенной равновесной концентрации диоксида серы (0 - $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ об. %) содержание Эмульгина в композиции мало влияет на её защитную эффективность, затем оно становится существенным (рисунки 3а и 3б, кривая 4), что особенно заметно при коррозии стали в жидкой фазе. Можно предположить, что подобное поведение связано с конкурирующим действием природных фосфолипидов и Эмульгина. В области малых равновесных концентраций SO_2 адсорбционная способность фосфолипидов существенно выше, чем алифатических аминов из Эмульгина, а потом с повышением равновесной концентрации диоксида серы картина меняется.

Результаты поляризационных измерений в отсутствие SO_2 в газовой и жидкой фазах при различной продолжительности предварительной выдержки электродов в растворе показаны на рисунке 4. При выдержке стального образца в течение 0,25 – 1,0 ч в 0,5 М NaCl состояние поверхности стали не изменяется (кривые совпадают), очевидно в силу стабильности воздушно-оксидной плёнки на стали в этой среде. Но через 6 часов выдержки ток коррозии возрастает (рисунок 4а, кривая 4), видимо, к этому времени появляются нарушения в воздушно-оксидной пленке в коррозионной среде. В последующие 18 часов картина практически не изменяется (рисунок 4а, кривые 4 и 5). На катодных поляризационных кривых отсутствуют участки предельных токов, а отрезок АВ имеет тафелевский наклон dE/dlgik ~ 0,125, что может быть связано с разрядом, наряду с растворенным кислородом, гидрокарбонат-ионов - доноров протонов. Далее, при потенциалах –0,6 В и ниже начинается разряд воды, на что указывает участок ВС (рисунок 4а). Тафелевский участок на анодных поляризационных кривых имеет наклон dE/dlgia ~0,075 В, что характерно для углеродистых сталей в хлоридных средах.



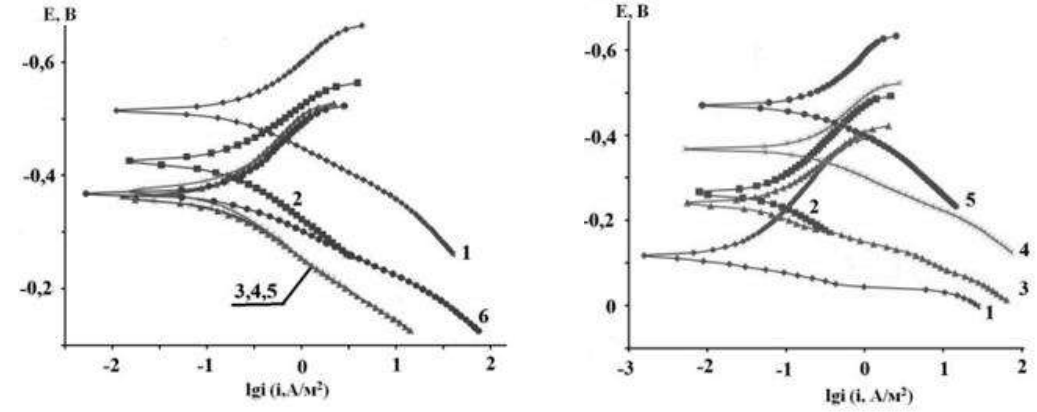
а) б)

Рисунок 4 – Поляризационные кривые в 0,5 М рабочем растворе NaC1 на незащищённой стали (а) и стали, покрытой плёнкой неингибированного дополнительно РМ (б). Продолжительность предварительной выдержки электрода в растворе, ч: 1 – 0,25; 2 – 0,50; 3 – 1,0; 4 – 6,0; 5 – 24,0

При наличии на стальном электроде пленки РМ характер катодных поляризационных кривых практически не изменяется (рисунок. 4б), но зависимость от продолжительности эксперимента проявляется более четко. На анодных поляризационных кривых явно проявляются протяжённые тафелевские участки (рисунок 4б). Увеличение продолжительности эксперимента до 24 часов заметно замедляет скорость анодной ионизации стали. Пленка рапсового масла снижает скорость анодной реакции и ускоряет скорость катодной реакции (рисунок 4а, кривые 1 и 2).

Введение в РМ Эмульгина (рисунок 5а) вызывает небольшое дополнительное торможение анодной ионизации железа и ускоряет катодную реакцию (рисунок 5а, кривые 3 – 6), что

усиливается с ростом концентрации ИК



а) б)

Рисунок 5 – Поляризационные кривые в 0,5 М рабочем растворе NaC1 на стали в зависимости от концентрации Эмульгина (а), масс.%: 1 – плёнка отсутствует, 2 – 0, 3 – 1, 4 – 3, 5 – 5, 6 – 10 и при концентрации 10 масс.% Эмульгина, в зависимости от продолжительности предварительной выдержки стали в растворе (б), ч: 1 – 0,25; 2 – 0,50; 3 – 1,0) 4 – 6,0; 5 – 24,0

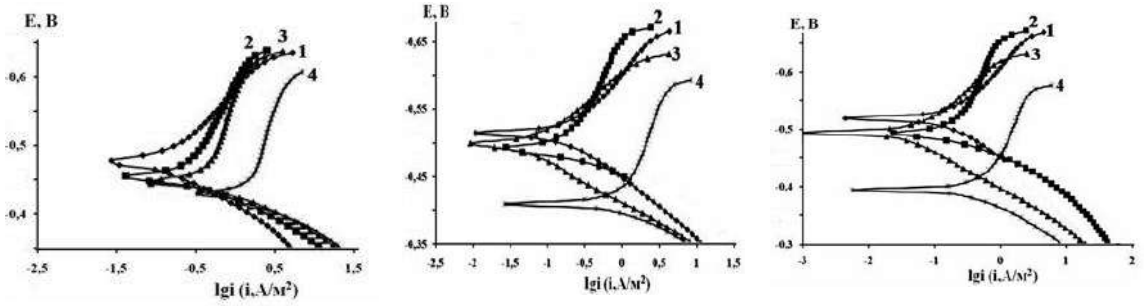
На рисунке 5б можно наблюдать влияние продолжительности выдержки стального электрода с пленкой РМ с 10 масс.% Эмульгина в растворе до начала поляризации. Следует отметить, что при 24 - часовой выдержке - максимальной из исследуемых, скорость анодного процесса максимальна, а катодного - минимальна.

Результаты коррозионных испытаний в течение 10-суток таний при различных концентрациях SO_2 в водной среде и Н ~100 % в воздушной среде показаны в таблице 2. Само рапсовое масло предохраняет стальную поверхность от коррозии с тем большей эффективностью, чем меньше концентрация диоксида серы, причем в воздушной фазе лучше, чем в водной (таблица 2). С ростом концентрации Эмульгина защитная эффективность масляных композиций в присутствии SO_2 возрастает. Оптимальная концентрация 7-10 масс.%.

Таблица 2 - Защитная эффективность масляных композиций при коррозии углеродистой стали Ст3 в атмосфере в присутствии SO_2 и Н=100%

Концентрация ИК в РМ, масс. %	Содержание SO_2, об. %									
	0,1		1		3		5		10	
	среда									
	водн.	возд.	водн.	возд.	водн.	возд.	водн.	возд.	водн.	возд.
0	89	88	84	90	66	71	52	75	44	72
1	89	89	84	91	67	72	57	77	50	78
3	90	90	85	92	80	75	63	80	61	80
5	90	91	86	93	86	78	72	83	61	84
7	91	91	87	93	86	81	75	85	67	84
10	91	92	87	93	88	87	80	88	72	87

Полученные гравиметрические данные в присутствии SO_2 в какой-то мере подтверждаются данными поляризационных измерений (рисунок 6).

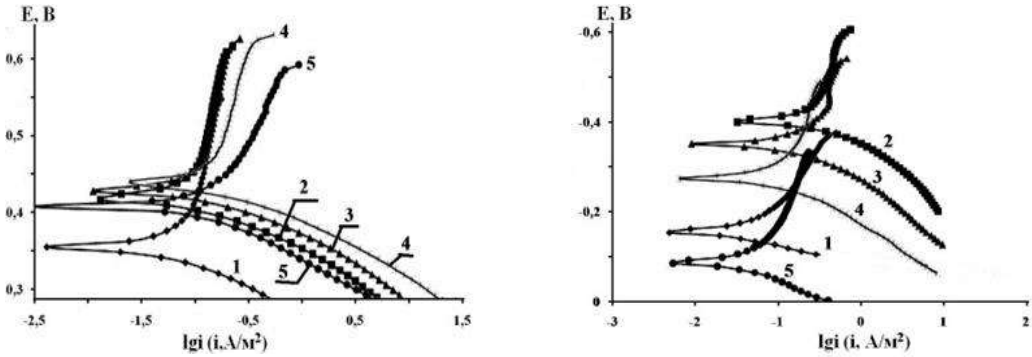


а) б) в)

Рисунок 6 - Поляризационные кривые на незащищённой стали в 0,5 М NaC1, находящейся в равновесии с диоксидом серы, от исходной концентрации оксида в газовой фазе через 0,25 ч (а), 6ч (б) и 24 ч (в) после погружения электрода в рабочий раствор. Исходная концентрация диоксида серы, об. %: 1 – отсутствует; 2 – 0,1; 3 – 1,0; 4 – 3,0.

В отсутствие масляной плёнки рост концентрации диоксида серы в газовой фазе после 15-минутного воздействия среды практически не оказывает влияния на протекание анодной реакции, а скорость катодной реакции, наоборот, растет. Увеличение исходной концентрации диоксида серы в диапазоне 0,1 – 1,0 об. % практически не сказывается на величине предельного катодного тока (~0,75 А/м^2), но введение 3 об. % SO_2 его существенно повышает (до 4,75А/м^2), скорее всего, из-за разряда гидросульфит-ионов. Ток коррозии в последнем случае поднимается более, чем в три раза, по сравнению с током коррозии в отсутствии SO_2. Увеличение выдержки стальных образцов в рабочем растворе до 6 часов (рисунок 6б) при увеличения исходной концентрации диоксида серы практически не влияет на скорость катодной реакции, но происходит торможение реакции анодной ионизации стали, в результате чего на 0,07 – 0,08 В повышается её потенциал коррозии при 3 об.% SO_2, например, ток коррозии в этом случае снижается более, чем в 3раза. Поляризационные кривые, полученные при выдержке стального электрода в течение 24 часов, принципиально не отличаются от предыдущих (рисунки 6б и 6в).

Поляризационные кривые на углеродистой стали с покрытиями РМ, ингибированного10 масс.% Эмульгина (рисунок 7) при исходной концентрации SO_2, равной 0,1 об.% в зависимости от продолжительность выдержки в растворе более сложные.



а) б)

Рисунок 7 - Поляризационные кривые на стали Ст3 с пленками неингибированного РМ (а) , ингибированного 10 масс.% Эмульгина (б) при. Время выдержки после погружения в рабочий раствор, ч: 1 – 0,25; 2 – 0,50; 3 – 1,0; 4 – 6; 5 – 24.

В течение первого часа скорость суммарной катодной реакции в отсутствие Эмульгина в пленке (рисунок 7а) возрастает одновременно с ростом величины предельного катодного тока ($i_{пред.кат}$). Но затем к 24 часам из-за резкого уменьшения эффективной толщины диффузионного слоя или конвективных явлений $i_{пред.кат.}$ возрастает до 140 мкА/см^2. Скорость анодной реакции увеличивается с ростом продолжительности выдержки в рабочем растворе до 6 ч, затем к 24 ч резко снижается (рисунок 7а). Величина тафелевского наклона dE/dlgia = 0,065±0,005 В и характерна для железа и углеродистой стали в хлоридных средах. При добавлении 10 масс.% Эмульгина в РМ (рисунок 7б) в течение 0,5 ч скорость анодной ионизации стали увеличивается, но затем снижается, потенциал коррозии ($E_{кор}$) приэтом растет. Значение $i_{пред.кат.}$ при выдержке ≤ 6ч близко к 45 мкА/см^2, а затем снижается до 16 мкА/см^2 через сутки.

Нанесение плёнки РМ с 10 масс. % Эмульгина, существенно тормозит анодную реакцию ионизации металла. Особенно сильно этот эффект выражен в присутствии 0,1 об.% SO_2 (рисунок 8). С дальнейшим с ростом исходной концентрации SO_2 торможение анодной ионизации стали снижается при потенциалах, близких к $E_{кор}$. Потом резко возрастают наклоны парциальных электродных кривых dE/dlgiк и dE/dlgia, что можно объяснить появлением и увеличением омической составляющей потенциала.

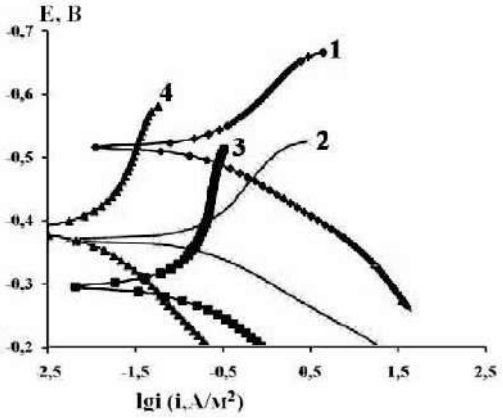


Рисунок 8 – Поляризационные кривые на стали Ст3, покрытой РМ с 10 масс. % Эмульгина через 6 часов после погружения в рабочий раствор. Исходное содержание SO_2, об. %: 1 – плёнка композиции отсутствует; 2 – в отсутствии диоксида серы, 3 – 0,1; 4 – 1,0.

Выводы.

Таким образом показано, что скорость коррозии углеродистой стали в газовой и жидкой фазах ожидаемо возрастает с ростом исходной концентрации стимулирующего коррозию диоксида серы. По вязкостно-температурным кривым установлено, что Эмульгин обладает загущающим эффектом по отношению к РМ. Масляные пленки РМ с Эмульгином проницаемы для воды, с ростом концентрации SO_2, возрастает массоперенос влаги, как и с увеличением продолжительности эксперимента. Массоперенос влаги падает с ростом концентрации ИК в РМ. Плёнки неингибированного РМ, нанесенные на углеродистую сталь, корродирующую в 0,5 М растворе NaC1, находящимся в равновесии с газовой фазой, содержащей до 0.001 об. % диоксида серы, позволяет достичь защитного эффекта 92-93%. При равновесной концентрации SO_2 в газовой фазе более 0,001 об. % следует использовать рапсовое масло, ингибированное 7 – 10 масс.% Эмульгина.

Список источников

1. Вигдорович В.И., Князева Л.Г., Зазуля А.Н., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Прохоренков В.Д., Остриков В.В. Научные основы и практика создания антикоррозионных консервационных материалов на базе отработанных нефтяных масел и растительного сырья: монография, Тамбов: Изд. Першина Р.В. 2012.- 325 с.

2. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Бернацкий П.Н., Шель Н.В. Коррозия и защита металлов в условиях повышенной концентрации оксида серы IV) и продуктовего гидратации: монография.- Тамбов: Изд-во ПершинаР.В. 2015-364 с.

3. Панченко Ю.М., Стрекалов П.В., Никулина Т.В. Влияние удержанных продуктов коррозии на торможение коррозионного процесса. ч.1. Первые два года. // Коррозия: материалы, защита. 2013. №2. С. 9 – 17.

4. Осетров А.Ю., Четырина О.Г., Шель Н.В. Применение ингибированных масляных композиций в целях защиты от коррозии металлических изделий в атмосфере, содержащей SO_2// Вестник ТГТУ.2009.-Т.15.-С.843-854.

5. Шель Н.В., Осетров А.Ю., Особенности кинетики электродных процессов на углеродистой стали, покрытой пленками масляных композиций ТВК-1, в растворе NaCl, насыщенном диоксидом серы // Современные электрохимические технологии в машиностроении: V международный научно-практический семинар.: Тез. докл. Иваново. 2005. С. 304-307.

6. L.E. Tsygankova, V.I. Vigdorovich, N.V. Shell, A.Yu. Osetrov. Influence of Oil Composition Coatings on Kinetics of Electrode Processes on Carbon Steel in NaCl solutions in the SO2 Presence. Book of abstracts of EUROCORR 2007. Freiburg. 2007. P. 393.

7. Шель Н.В., Осетров А.Ю., Абубакер Сакаф Омер Подавление коррозии углеродистой стали в присутствии высокой концентрации SO2 // Практика противокоррозионной защиты. 2008. № 2(48). С. 59-63.

8. Vigdorovich V.I., Shel N.V., Tsygankova L.E., Bernatsky P.N. Oil-based Preservative MaterIals for Protection of Copper against Corrosion in Atmospheres Containing SO_2//International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2015. Т. 4. № 3. С. 210-220.

9. Князева Л.Г. Научные основы создания антикоррозионных консервационных материалов на базе отработавших нефтяных масел и растительного сырья: дис. на соискание ученой степени доктора хим. наук / ГОУВПО "Тамбовский государственный технический университет". Тамбов, 2012

10. Авторское свидетельство №1385607. C10M 133/06//(C10M 133/06, 127:02) C10N 30:12. «Противокоррозионная присадка «Эмульгин» к маслам, зарегистрировано 01.12.1987

11. Шель Н.В., Бернацкий П.Н., Осетров А.Ю. Защитная эффективность композиций отработанного моторного масла с добавками эмульгина при коррозии углеродистой стали в воздушной атмосфере с высоким содержанием SO_2 // Коррозия: материалы, защита. 2013. №11. С.16 -20.

References

1. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Zazulya A.N., Tsygankova L.E., Shel N.V., Prokhorenkov V.D., Ostrikov V.V. Scientific basis and practice of creating anti-corrosion conservation materials based on waste petroleum oils and vegetable raw materials: monograph, Tambov: Ed. Pershina R.V. 2012.- 325 p.

2. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Bernatsky P.N., Shel N.V. Corrosion and protection of metals under conditions of increased concentration of sulfur oxide IV) and product hydration: monograph. - Tambov: Publishing House of Pershina R.V. 2015-364 p.

3. Panchenko Yu.M., Strekalov P.V., Nikulina T.V. Influence of retained corrosion products on inhibition of the corrosion process. part 1. First two years. // Corrosion: materials, protection. 2013. No. 2. pp. 9 – 17.

4. Osetrov A.Yu., Chetyrina O.G., Shel N.V. The use of inhibited oil compositions in order to protect metal products from corrosion in an atmosphere containing SO_2// Vestnik TSTU.2009.-T.15.-S.843-854.

5. Shel N.V., Osetrov A.Yu., Features of the kinetics of electrode processes on carbon steel coated with films of TVK-1 oil compositions, in a NaCl solution saturated with sulfur dioxide. - V international scientific-practical seminar.: Tez. report Ivanovo. 2005. S. 304-307.

6. Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Shell N.V., Osetrov A. Yu. Influence of Oil Composition Coatings on Kinetics of Electrode Processes on Carbon Steel in NaCl solutions in the SO_2 Presence. Book of abstracts of EUROCORR 2007. Freiburg. 2007. P. 393.

7. Shel N.V., Osetrov A.Yu., Abubaker Sakaf Omer. Suppression of corrosion of carbon steel in the presence of a high concentration of SO2 // Practice of anticorrosion protection. 2008. No. 2(48). pp. 59-

63.8. Vigdorovich V.I., Shel N.V., Tsygankova L.E., Bernatsky P.N. Oil-based Preservative MaterIals for Protection of Copper against Corrosion in Atmospheres Containing SO_2//International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2015. V. 4. No. 3. S. 210 - 220.

9. Knyazeva L.G. Scientific basis for the creation of anti-corrosion conservation materials based on spent petroleum oils and vegetable raw materials: dis. for the degree of Doctor of Chemistry. Sciences / GOUVPO "Tambov State Technical University". Tambov, 2012

10. Copyright certificate No. 1385607. C10M 133/06//(C10M 133/06, 127:02) C10N 30:12. "Anti-corrosion additive" Emulgin "to oils, registered 01.12.1987

11. Shel N.V., Bernatsky P.N., Osetrov A.Yu. Protective effectiveness of used motor oil compositions with emulgin additives in the corrosion of carbon steel in an air atmosphere with a high SO2 content // Corrosion: materials, protection. 2013. No. 11. P.16 -20.

Информация об авторах

Л.Г. Князева – доктор химических наук, доцент.

Information about the authors

L. Knyazeva - Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor.

Поступила в редакцию (Received): 03.07.2023 Принята к публикации (Accepted): 24.08.2023