

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОДУКТОВ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛИ 3 ОТ ПОЧВЕННОЙ КОРРОЗИИ

А. А. Назарова, Е. Д. Таныгина, С. Д. Полищук

В работе представлены кинетические параметры электрохимической коррозии углеродистой стали в отсутствие и при наличии защитного покрытия из продуктов очистки отработавших моторных масел (ПООМ) в водных вытяжках из образцов почв, наиболее распространенных в ЦФО. Определены скорость коррозии без ингибитора и в его присутствии, защитное действие ПООМ в условиях, моделирующих протекание коррозии в почвенном растворе.

Ключевые слова: почвенная коррозия, сталь 3, ингибитор, продукты очистки отработавших моторных масел (ПООМ), почвенные вытяжки, серые лесные почвы, черноземы, скорость коррозии.

Введение

Экономический и экологический ущерб, наносимый нашей планете процессами коррозии металлических конструкций, изделий и оборудования огромен. Оценки затрат, связанных с коррозией и ее последствиями показывают, что в среднем общие годовые расходы на борьбу с последствиями коррозии составляют от 1,5 до 4,0% ВВП, то есть задача предотвращения коррозии, в том числе и почвенной, достаточно актуальна [1–8].

В Российской Федерации ежегодные потери металлов из-за их коррозии достигают 12% общей массы имеющегося в стране металлофонда, что соответствует необратимой утрате более 10% ежегодно производимого металла. Этот показатель в 2014 году составил в России примерно 10 млн. тонн стали (при годовом выпуске более 70 млн. тонн), что в денежном эквиваленте составляет около 4 млрд. долларов США. Это связано с тем, что не менее 40–50% машин и сооружений работает в агрессивных средах, к которым можно отнести и почву.

Почва состоит из химических соединений, многие из которых стимулируют коррозионный процесс. Агрессивность почвы зависит от влажности, аэрации, пористости, pH, гранулометрического состава, качественного и количественного состава ионов, электропроводности и пр.

Процессы, происходящие в подземных условиях, динамичны. Подземные сооружения (трубопроводы, резервуары, сваи, опоры, кабели, различные металлоконструкции) подвергаются воздействию огромного количества все время изменяющихся химических, физических и биологических факторов, определяющих интенсивность коррозии металла.

Из-за сложности и многообразия процессов в почве к настоящему времени не накоплено систематических данных, позволяющих прогнозировать

характер и скорость подземной коррозии в тех или иных условиях эксплуатации сооружения.

Цель работы – изучение почвенной коррозии стали 3 в различных типах и подтипах почв в зависимости от их физико-химических характеристик, а также исследование возможности применения ПООМ для защиты стали.

ПООМ – продукты очистки отработавших моторных масел. Выраженный ингибирующий эффект дают содержащиеся в них высшие альдегиды, карбоновые кислоты, смолисто-асфальтеновые соединения, являющиеся продуктами окисления углеводородов, входящих в состав моторных масел и их присадок. Причем защитная эффективность по отношению к стали систематически возрастает с увеличением срока эксплуатации масла. В настоящий момент они применяются как консервационные материалы [6].

Объекты и методы исследований

В испытаниях были использованы образцы из углеродистой стали Ст3 с химическим составом, масс. %: C – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,30; Ni – 0,20; Cu – 0,20; Fe – 98,36 (рис. 1б).

В качестве коррозионной среды использовали водные вытяжки из наиболее распространенных в Центральном федеральном округе типы и подтипы почв (рис. 1а) и 0,5 М раствор хлорида натрия:

1. светло-серая лесная;
2. темно-серая лесная;
3. чернозем выщелоченный;
4. чернозем обыкновенный;
5. супесчаная подзолистая;
6. 0,5 М раствор NaCl.

Навеску почвы 200 г помещали в дистиллированную воду 800 г и непрерывно перемешивали в течение 30 минут. Затем суспензию оставляли

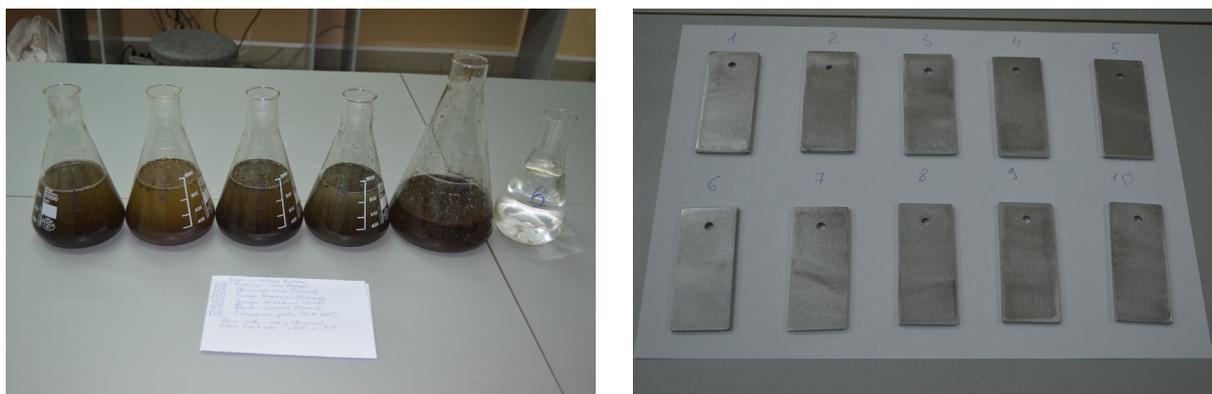


Рис. 1. Почвенные вытяжки [№№1, 2, 3, 4, 5, 6] (а) и образцы стали 3 (б)

Таблица 1 – Химический состав образцов почв, 2015 г.

№ п/п	Наименование показателей, размерность	Светло-серая лесная	Темно-серая лесная	Чернозем выщелоченный	Чернозем обыкновенный	Супесчаная подзолистая
1.	рН сол., ед.рН	4,6	5,6	5,8	7,2	6
2.	Общий азот, %	0,22	0,27	0,31	0,3	0,23
3.	Нитратный азот, %	18,85	20,9	19,56	35,46	21,41
4.	Аммонийный азот, %	3,7	4,5	1,7	2,9	0,8
5.	Кадмий, мг/кг	0,37	0,27	0,37	0,52	0,21
6.	Свинец, мг/кг	12,5	12,63	13,54	15	7
7.	Медь, мг/кг	15,47	14,13	18,56	18,3	12,11
8.	Цинк, мг/кг	47,08	46,39	61,24	62,41	56,11
9.	Никель, мг/кг	20,1	23,32	18,59	27,88	4,81
10.	Железо, мг/кг	14610	36098	13636	10775	2514
11.	Хлориды, %	0,4	0,15	0,05	0,35	0,5
12.	Сульфаты, %	0,1	0,74	0,2	2,9	2,9
13.	Бикарбонаты, ммоль/100 гр	0,047	0,187	0,061	0,041	0,024
14.	Гранулометрический состав	Средний суглинок	Тяжелый суглинок	Тяжелый суглинок	Средний суглинок	Связно-песчаная

на сутки и использовали в экспериментах [ГОСТ 26483-85].

Химический анализ образцов почв (табл. 1) проведен на базе ФГБУ «Агрохимическая служба «Рязанская».

Коррозионные испытания в почвенных вытяжках и солевом растворе проведены на образцах стали Ст3 (три образца на 1 точку (рис. 2) в течение 15 суток при комнатной температуре. ПООМ наносили окунанием на предварительно подготовленные образцы.

Образцы Ст3 обрабатывали по 6 классу чистоты, обезжиривали этанолом, взвешивали на аналитических весах (m_0). Посредством штангенциркуля определяли размеры образцов и рассчитывали площадь поверхности (S). После нанесения покрытия окунанием, образцы оставляли на сутки для формирования защитного покрытия и стекания его избытка (рис. 2). Затем гравиметрически определяли

толщину покрытия, которая в среднем достигала 66 мкм.

Подготовка образцов, снятие продуктов коррозии, методика расчета не отличались от стандартных. После опыта образцы стали были расконсервированы и освобождены от продуктов коррозии в травильном растворе и взвешены (m_1).

Скорость коррозии рассчитывали по формуле:

$$K = (m_0 - m_1) / (S \tau),$$

где τ – время, ч.

Величины защитного действия ингибитора вычисляли по выражению:

$$Z = [(K_0 - K_1) / K_0] \cdot 100 \%,$$

где K_0 и K_1 – соответственно скорости коррозии в отсутствие и при наличии защитного покрытия.

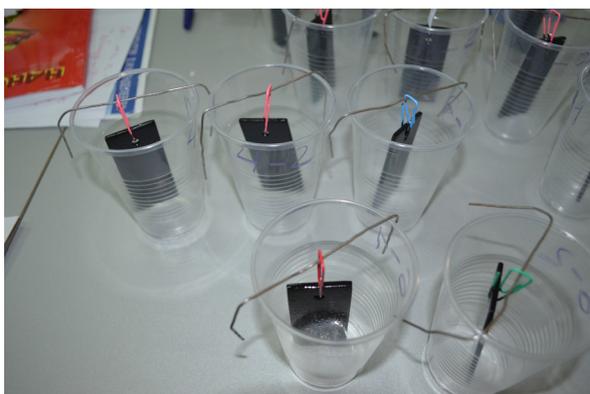


Рис. 2. Нанесение ПООМ на образцы стали и постановка опыта

Таблица 2 – Скорость коррозии (K) стали в почвенных вытяжках и защитное действие ПООМ ($Z_{кор}$). K_0 в отсутствие ингибитора, K_1 – то же при наличии покрытия ПООМ, г/м²*ч

Водная вытяжка из образца почвы	K_0 , г/м ² *ч	K_1 , г/м ² *ч	$Z_{кор}$, %
1. Светло-серая лесная	$63,30 \cdot 10^{-3}$	$3,34 \cdot 10^{-3}$	95
2. Темно-серая лесная	$73,60 \cdot 10^{-3}$	$9,73 \cdot 10^{-3}$	87
3. Чернозем выщелоченный	$73,10 \cdot 10^{-3}$	$5,47 \cdot 10^{-3}$	93
4. Чернозем обыкновенный	$64,30 \cdot 10^{-3}$	$15,93 \cdot 10^{-3}$	75
5. Супесчаная подзолистая	$64,70 \cdot 10^{-3}$	$15,22 \cdot 10^{-3}$	76
6. 0,5 М раствор хлорида натрия	$55,10 \cdot 10^{-3}$	$31,47 \cdot 10^{-3}$	43

Стационарные потенциостатические поляризационные измерения проводили с шагом потенциала 20 мВ (комнатная температура, естественная аэрация) (потенциостат П5827м) в трехэлектродной ячейке из стекла «Пирекс» с разделенным 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 0,5 см² армировали в оправку из эпоксидной смолы ЭД-5 с отвердителем полиэтиленполиамином, полировали без применения паст, обезжиривали 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 хлорида натрия. Выдержка 15 минут. Защитную эффективность по отношению к общей скорости коррозии определяли по формуле:

$$Z = [(i_0 - i_1) / i_0] \cdot 100 \%,$$

где Z – защитный эффект, %;

i_0 и i_1 – ток коррозии, полученный из поляризационных кривых соответственно в отсутствие защитного покрытия и при наличии пленки. Для вычисления степени торможения анодного процесса Z_a в формулу подставляли величины анодных токов при наличии и в отсутствие покрытия при потенциале - 0,20 В (н.в.ш.).

Результаты и их обсуждение

Изучена защитная эффективность продуктов очистки отработавших моторных масел (ПООМ) на стали 3 от почвенной коррозии посредством гравиметрических испытаний и рассчитаны кинетические параметры электрохимической коррозии углеродистой стали с помощью потенциостатических поляризационных измерений в лабораторных условиях.

Результаты коррозионных испытаний углеродистой стали Ст3 в отсутствие и при наличии защитного покрытия ПООМ толщиной 66 мкм представлены в таблице 2.

Использование покрытия ПООМ для защиты Ст3 от почвенной коррозии в водных почвенных вытяжках оказалось гораздо эффективнее, нежели в 0,5 М растворе хлорида натрия. Причем, $Z_{кор}$ практически в два раза выше в почвенных вытяжках, видимо, за счет того, что некоторые составляющие почв выступают в роли синергетиков компонентов ПООМ (таблица 2). Это могут быть азотсодержащие компоненты почв: ульмин, фульвокислоты и пр. $Z_{кор}$ ПООМ в вытяжках из чернозема обыкновенного и супесчаной подзолистой заметно ниже, чем в случае других образцов почв. Это, вероятно, связано с неблагоприятным для защитного действия ПООМ сочетанием концентраций поверхностно-активных по отношению к коррозии углеродистой стали сульфат- и хлорид ионов в этих почвах. Защитный эффект ПООМ в водных вытяжках образует ряд (1):

$$Z_1 > Z_3 > Z_2 > Z_4 \approx Z_5 > Z_6.$$

Изучено поведение углеродистой стали в водных вытяжках почв в отсутствие и при наличии защитного покрытия ПООМ посредством потенциостатических поляризационных измерений (рис. 3 и таблица 3).

В таблице 3 представлены кинетические параметры электрохимической коррозии стали 3 в отсутствие и при наличии ингибитора: потенциал коррозии ($E_{кор}$), ток коррозии ($i_{кор}$), защитный эффект при потенциале коррозии ($Z_{кор}$), защитное действие ПООМ в анодной области при фиксирован-

Таблица 3 – Параметры электрохимической коррозии стали 3 в отсутствие и при наличии покрытия ПООМ в почвенных водных вытяжках

Варианты	$E_{кор}$, В	$i_{кор}$, А/м ²	$Z_{кор}$, %	Z_{a^2} , % (E=0,2 В)	b_k , В	b_a , В
Светло-серая лесная почва (1)						
Без ингибитора	-0,47	0,13	-	-	0,09	0,03
С ПООМ	-0,29	0,03	77	99	0,07	0,03
Темно-серая лесная почва (2)						
Без ингибитора	-0,49	0,12	-	-	0,07	0,04
С ПООМ	-0,29	0,07	42	99	0,17	0,06
Чернозем выщелоченный (3)						
Без ингибитора	-0,47	0,11	-	-	0,12	0,04
С ПООМ	-0,32	0,07	36	87	0,06	0,02
Чернозем обыкновенный (4)						
Без ингибитора	-0,43	0,11	-	-	0,1	0,03
С ПООМ	-0,31	0,03	71	99	0,08	0,05
Супесчаная подзолистая почва (5)						
Без ингибитора	-0,45	0,16	-	-	0,09	0,04
С ПООМ	-0,22	0,02	89	67	0,06	0,04

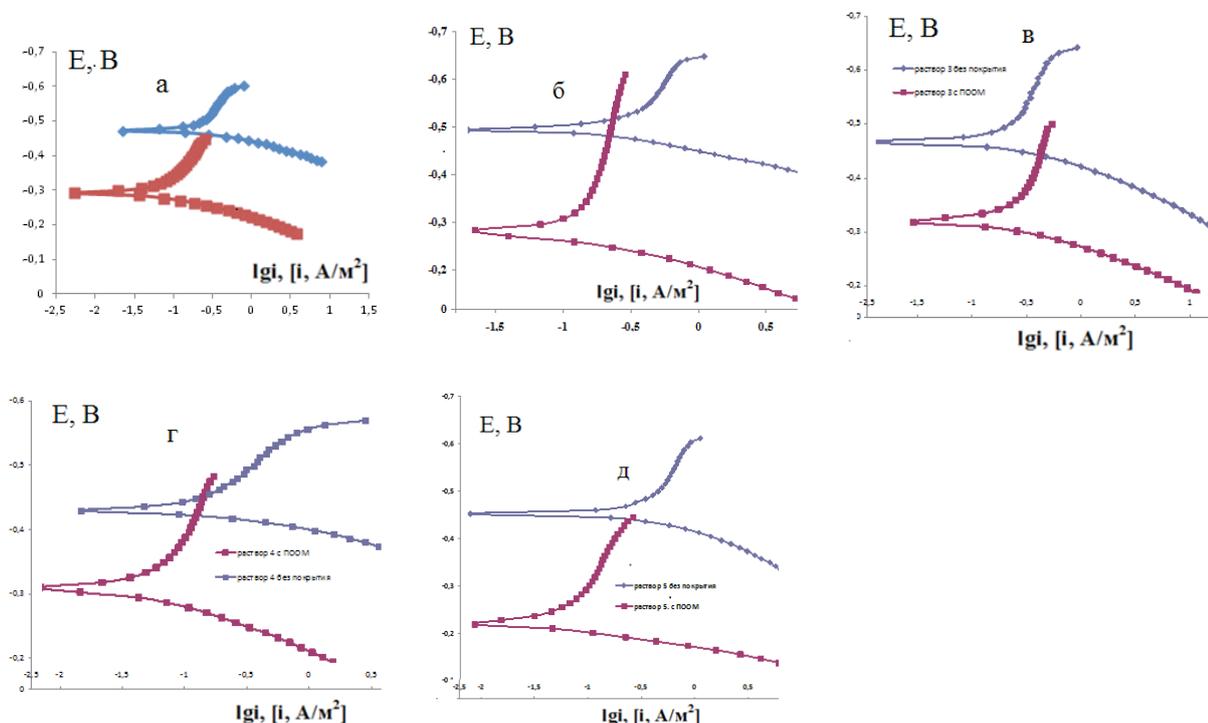


Рис. 3. Поляризационные кривые Ст3 под защитными пленками ПООМ в водных вытяжках из: а – светло-серой лесной почвы; б – темно-серой лесной почвы, в – чернозема выщелоченного, г – чернозема обыкновенного, д – супесчаной подзолистой почвы

ном потенциале (Z_a), Тафелевы наклоны катодной (b_k) и анодной (b_a) кривых.

Использование ПООМ в качестве ингибитора во всех почвенных растворах вызвало заметное смещение потенциала коррозии стали $E_{кор}$ в анодную сторону по сравнению с поведением незащищенной Ст3 в этой же почвенной вытяжке, это указывает на то, что ПООМ выступают в роли ингибитора анодного действия.

Сравнение потенциалов коррозии незащищенной стали в разных почвенных вытяжках обнаруживает следующую закономерность:

$$E_{кор4} > E_{кор5} > E_{кор3} \approx E_{кор1} > E_{кор2}.$$

Потенциалы коррозии Ст3 в вытяжках серых лесных почв близки и несколько превышают практически одинаковые $E_{кор}$ стали в черноземах, при этом максимальный потенциал коррозии наблюдался в вытяжке из супесчаной подзолистой почвы.

В отсутствие ПООМ на поверхности стали токи коррозии Ст3 изменяются в ряду:

$$i_{кор5} > i_{кор1} > i_{кор2} > i_{кор3} \approx i_{кор4}.$$

Нанесение защитного покрытия снижает ток коррозии и меняет этот ряд:

$$i_{кор5} < i_{кор4} = i_{кор1} < i_{кор3} \approx i_{кор2}.$$

Защищенная сталь 3 обнаруживает минимальный ток коррозии в водной вытяжке из супесчаной подзолистой почвы. Это предопределяет максимальный в рассматриваемом ряду почв защитный эффект ПООМ в этой коррозионной среде. Минимальный Z при потенциале коррозии имеет место в водной вытяжке из чернозема выщелоченного. Рассчитанный при потенциале коррозии защитный эффект ПООМ формирует ряд (2):

$$Z_5 > Z_1 > Z_4 > Z_2 > Z_3,$$

который не совпадает с рядом (1) по данным

коррозионных испытаний. Как и в коррозионных испытаниях в потенциостатических поляризационных исследованиях имеет место существенное торможение коррозии стали за счет нанесения ПООМ (таблицы 2 и 3).

В отсутствие ПООМ на поверхности стали 3 наклон катодных поляризационных кривых уменьшается в ряду (3):

$$b_{k3} > b_{k4} > b_{k1} = b_{k5} > b_{k2}.$$

Присутствие ПООМ на поверхности стали 3 изменяет ряд (3), формируя ряд (4):

$$b_{k2} > b_{k1} \approx b_{k3} \approx b_{k4} \approx b_{k5}.$$

Тафелевы наклоны анодных поляризационных кривых (b_a) стали 3 как в отсутствие, так и при наличии покрытия ПООМ очень близки. Защитное действие Z_a , рассчитанное при фиксированном анодном потенциале (-0,2 В), существенно выше такового, рассчитанного при потенциале коррозии. При этом имеет место ряд:

$$Z_{a1} = Z_{a2} = Z_{a4} > Z_{a3} > Z_{a5},$$

отличный от ряда (1) и (2).

Выводы

Относительная погрешность определения защитного действия в процессе коррозионных испытаний составляет 10 %. Таким образом, можно полагать, что Z ПООМ практически не зависит от состава почвы в рассматриваемом ряду водных вытяжек. Количественно величины защитного действия из данных коррозионных испытаний ближе к таковым, рассчитанным при фиксированном анодном потенциале. Компоненты ПООМ выступают в роли ингибиторов анодного действия.

Список литературы

- [1] Бырылов И. Ф. Способ контроля коррозионных процессов на магистральных трубопроводах и разработка защитных электролитических покрытий на основе цинка: автореферат диссер. ... к.т.н. 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии. – Новочеркасск, 2013. – 17 с.
- [2] Гаррис Н. А., Аскаров Г. Р. Причина коррозионной активности грунтов вокруг газопроводов большого диаметра // Материалы Новоселовских чтений: Сб. науч. тр. Вып.2. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2004. – С. 167–173.
- [3] Горошевский А. В. Взаимодействие почвы и подземных трубопроводов: автореферат дис. канд. биол. наук: 03.00.27, МГУ им. М. В. Ломоносова. – Москва, 2005. – 25 с.
- [4] ГОСТ 26483–85. Почвы. Определение рН солевой вытяжки, обменной кислотности, обменных катионов, содержания нитратов, обменного аммония и подвижной серы методами ЦИНАО. Введены 26.03.1985. Москва: Государственный комитет СССР по стандартам.
- [5] Древаль О. Ю. Экономическая оценка экологически обусловленных коррозионных потерь: диссертация ... к.э.н. 08.08.01 – Экономика природопользования и охраны окружающей среды. – Сумы, 2005. – 174 с.
- [6] Князева Л. Г., Шель Н. В., Прохоренков В. Д., Остриков В. В. Утилизация отработанных масел путем получения из них высокоэффективных консервационных материалов. // Вестник ТГУ, т. 18, вып.5, 2013. – С. 2303–2306.
- [7] Мустафин Ф. М. Защита от коррозии / М. В. Кузнецов, Л. И. Быков // Учебное пособие – Уфа: Монография, 2004. – Том 1. – 609 с.

- [8] Урядников А. А., Таныгина Е. Д., Цыганкова Л. Е. Утилизация отходов производства растительных масел для создания защитных составов против атмосферной коррозии стальных изделий. // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 3. С. 19–23.

POSSIBILITY TO USE THE PRODUCTS OF ENGINE WASTE OILS PURIFICATION AS STEEL 3 PREVENTATIVE FROM SOIL CORROSION

A. A. Nazarova, E. D. Tanygina, S. D. Polishchuk

The article presents kinetic parameters of carbon steel electrochemical corrosion with and without some protective surface from products of engine waste oils purification (PEWSP) in water extract from soil samples most widely spread in CFZ. We have determined corrosion rate with and without the preventative, the protective effect of PEWSP in conditions modeling corrosion in soil solution.

Keywords: *soil corrosion, steel 3, preventative, products of engine waste soils purification (PEWSP), soil extracts, gray forest soil, black earth, corrosion rate.*

References

- [1] Byrylov I.F. A method of control of corrosion processes on bulk distribution lines and development of protective electrodeposited coatings on the basis of zinc: abstract disser. ... Cand.Tech.Sci. 05.17.03–Technology of electrochemical processes and protection against corrosion.–Novocherkassk, 2013.– 17 p.
- [2] Garris N.A., Oscars G.R. Prichina of corrosion activity of soil around gas pipelines of big diameter// Materials of Novoselovsky readings: Сб. науч. тр. Issue 2.–Ufa: UGNTU publishing house, 2004.–P. 167–173.
- [3] Goroshevsky A. V. Interaction of the soil and underground pipelines: abstract yew. Cand.Biol.Sci.: 03.00.27, Lomonosov Moscow State University.–Moscow, 2005.– 25 p.
- [4] GOST 26483–85. Soils. Determination pH salt extract, exchange acidity, exchange cations, content of nitrates, exchange ammonium and mobile sulfur by TsINAO methods. Are entered 3/26/1985. Moscow: State committee USSR on standards.
- [5] Dreval O. Yu. An economic evaluation of ecologically caused corrosion losses: thesis ... Cand.Econ.Sci. 08.08.01–Economy of environmental management and environmental protection.–Sumy, 2005.– 174 p.
- [6] Knyazeva L. G., Crack N. V., Prokhorenkov V.D., Ostrikov V. V. Utilization of waste oils by obtaining from them highly effective conservation materials.//TGU bulletin, t.18, issue 5, 2013.–P. 2303–2306.
- [7] Mustafin F. M. Protection against corrosion / M. V. Kuznetsov, L. I. Bykov//the Education guidance–Ufa: Monograph, 2004.–Volume 1.– 609 p.
- [8] Village constables A.A., Tanygin E. D., Tsygankova L. E. Waste recycling of production of vegetable oils for creation of protective structures against atmospheric corrosion of steel products.//Corrosion: materials, protection. 2012. No. 3. P. 19–23.