

УДК 665.7.038.5

DOI 10.52928/2070-1616-2024-49-1-107-111

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФОНАТНЫХ ПРИСАДОК

Г. АННАЕВ

ORCID <https://orcid.org/0009-0002-9872-0788>

канд. техн. наук, доц. А.А. ЕРМАК

ORCID <https://orcid.org/0000-0003-4398-1796>

Н.А. СОВЕТНИКОВ

ORCID <https://orcid.org/0009-0005-8232-044X>

(Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой)

канд. техн. наук Б.М. МАММЕДОВ

ORCID <https://orcid.org/0009-0002-7660-3505>

(Международный университет нефти и газа имени Ягшыгелди Какаева, Ашхабад)

Исследованы антикоррозионные свойства сульфонатных присадок в смеси с гидрокрекинговым базовым маслом НС4. Приведены результаты исследования антикоррозионной эффективности сульфонатных присадок НССК-30, С-150, ССК-400. Выявлены закономерности изменения защитных свойств синтетических сульфонатных присадок в зависимости от величины их щелочного числа. Проведена качественная и количественная оценка эффективности использования сульфонатных присадок в смеси с базовым маслом НС4 в качестве ингибирующих составов для защиты стали от коррозии под действием электролита, в климатической камере и камере солевого тумана. Показано, что эффективность защитного действия ингибирующих составов возрастает с уменьшением щелочного числа сульфонатной присадки. Определен характер изменения поверхности стальных пластинок в процессе их коррозионного разрушения, сопровождающийся образованием питтингов.

Ключевые слова: сульфонатные присадки, ингибиторы коррозии, антикоррозионная эффективность, климатическая камера, камера солевого тумана, питтинговая коррозия.

Введение. Присадки выполняют в маслах две основные функции:

- восстанавливают свойства масляной основы, утраченные или ослабленные в процессах очистки;
- придают масляной основе новые свойства, которыми она первоначально не обладала [1].

Особое место среди присадок по универсальности применения, эффективности действия, объемам производства занимают сульфонатные присадки, обладающие моющими, диспергирующими, нейтрализующими и антикоррозионными свойствами [1].

Использование сульфонатов металлов в качестве присадок, ингибирующих коррозию, известно более 50 лет. Так, многие виды пленкообразующих ингибированных нефтяных составов, выпускаемых в США, Японии, странах Западной Европы, в качестве основного ингибитора коррозии содержат алкилбензолсульфонаты кальция, реже – натрия, бария, магния [2].

Механизм действия ингибиторов коррозии, в т.ч. сульфонатов, сложен. Считается, что происходят следующие основные явления: физическая адсорбция ингибиторов на металле → образование защитной пленки коллоидно-дисперсного ингибитора → образование поверхностных химических соединений [3].

Активная группа сульфонатных присадок обладает электронодонорными свойствами по отношению к данному металлу, поэтому сульфонаты относятся к ингибиторам анодного действия. Схематически взаимодействие подобных соединений и металла можно представить следующим образом (рисунок 1):

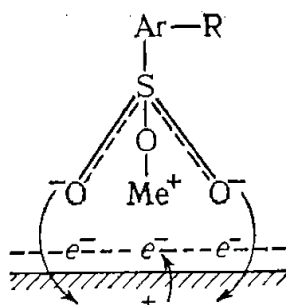


Рисунок 1. – Адсорбционное взаимодействие сульфоната с поверхностью металла [4]

Сульфонаты представляют собой соли сульфоновых кислот, имеющих общую формулу $R-SO_2OH$, где R – углеводородный радикал различного строения [5]. В настоящее время сульфонатные присадки производят из синтетического сырья, в качестве которого выступают алкилбензол- и диалкилбензолсульфокислоты (соответственно, АБСК и ДАБСК).

В зависимости от содержания металла различают нейтральные, средне- и высокощелочные сульфонатные присадки. Нейтральные сульфонаты – это коллоидный раствор сульфоната в масле-разбавителе. Средне- и высокощелочные сульфонаты содержат дисперсию карбонатов, оксидов и гидроксидов металлов, стабилизированную коллоидной структурой сульфоната [1].

Цель работы – оценка антикоррозионных свойств сульфонатов с различным щелочным числом в смеси с гидрокрекинговым базовым маслом НС-4 с использованием стандартных методов лабораторных испытаний защитной способности консервационных материалов.

Исследовательская часть. В качестве объектов исследования использовались следующие кальцийсодержащие сульфонатные присадки к базовым маслам:

- НССК-30 ТУ ВУ 390401182-022-2011 – раствор нейтрального синтетического сульфоната кальция в минеральном масле, произведенного на основе ДАБСК;
- С-150 ТУ ВУ 38.101685-84 – раствор среднещелочного синтетического сульфоната кальция в минеральном масле;
- ССК-400 ТУ ВУ 390401182.022-2011 – раствор высокощелочного синтетического сульфоната кальция в минеральном масле, произведенного на основе АБСК.

Физико-химическая характеристика объектов исследования представлена в таблице.

Таблица. – Физико-химические свойства сульфонатных присадок

Наименование показателя	НССК-30	С-150	ССК-400
Вязкость кинематическая при 100 С°, мм ² /с	25,0	30,0	60,0
Температура вспышки в закрытом тигле, С°	220	225	218
Щелочное число, мг КОН/г	16	248	405
Содержание кальция, % масс.	2,4	10,0	15,0
Содержание сульфатной золы, % масс.	8,0	33,8	50,5

Для изучения антикоррозионных свойств сульфонатных присадок были приготовлены ингибирующие составы, представляющие их 5%-ные растворы в базовом масле НС-4, получаемые путем депарафинизации остаточного продукта процесса гидрокрекинга вакуумных газойлей [6].

Защитные свойства объектов исследований оценивали по ГОСТ 9.054¹ на стальных пластинках в электролите (метод 4), климатической камере (метод 1) и камере солевого тумана (метод 3). Элементный состав использованных в работе стальных пластинок, определенный методом оптико-эмиссионной спектроскопии (СПЕКТРОПОРТ), следующий, % масс.: железо – 99,1; углерод – 0,156; сера – 0,0242; никель – 0,011; алюминий – 0,004; кобальт – 0,0102; медь – 0,0091; титан – 0,0022; прочие примеси – 0,6833.

Критерием оценки защитных свойств служила потеря массы стальных пластинок после удаления продуктов коррозии.

Сущность метода испытания при постоянном погружении в электролит заключается в выдерживании исходной стальной пластинки и пластинок с нанесенными на них ингибирующими составами в растворе электролита, содержащем в своем составе карбонат натрия, хлориды кальция и магния, хлористый и серноокислый натрий согласно ГОСТ 9.054¹, метод 4.

Испытания в климатической камере проводились циклами, состоящими из двух частей: вначале образцы подвергались воздействию воздушной среды с температурой (40±2) °С и относительной влажностью воздуха 95–100% в течение 7 ч; затем создавались условия конденсации влаги на образцах путем выключения нагрева камеры. Продолжительность второй части цикла составляла 17 ч.

Испытания в камере солевого тумана состояли в выдерживании стальных пластинок, покрытых приготовленными ингибирующими составами, в атмосфере соляного тумана (распыленный 5%-ный раствор хлорида натрия) при температуре (35±2) °С.

Продукты коррозии удалялись с поверхности пластинок в соответствии с ГОСТ Р 9.907².

Результаты оценки защитной эффективности 5%-ных растворов сульфонатных присадок НССК-30, С-150 и ССК-400 в базовом масле НС-4 в условиях воздействия электролита, влажной воздушной среды и солевого тумана представлены на рисунке 2.

¹ ГОСТ 9.054-75. Консервационные масла, смазки и ингибированные пленкообразующие нефтяные составы. Методы ускоренных испытаний защитной способности. – М: Изд-во стандартов, 1975. – 11 с.

² ГОСТ Р 9.907-2007. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний. – М: Стандартинформ, 2007. – 19 с.

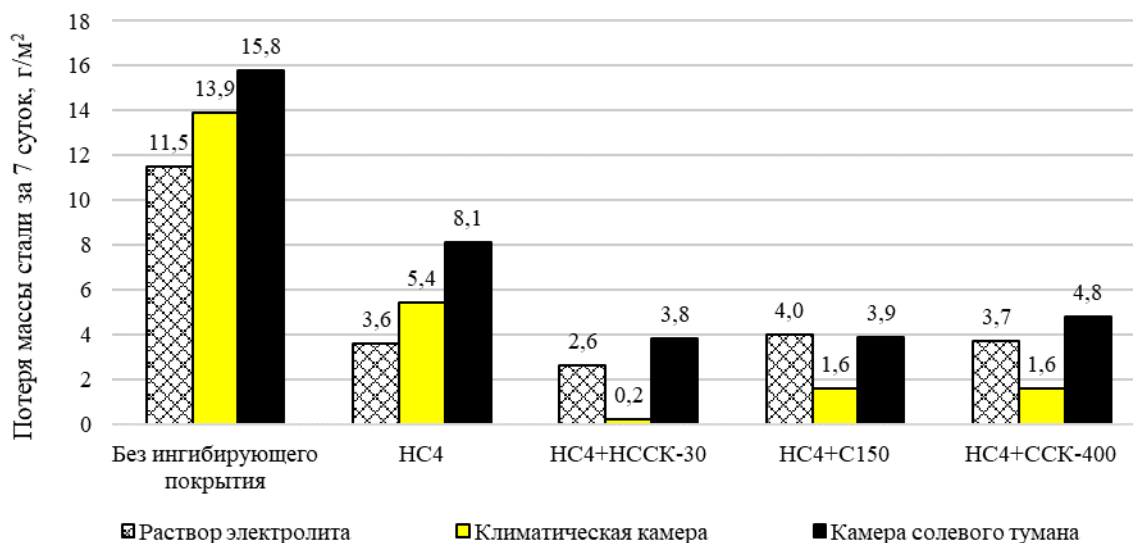


Рисунок 2. – Защитные свойства 5%-ных растворов сульфонатных присадок в базовом масле

Полученные результаты соответствуют литературным данным [3; 4] и свидетельствуют о различии защитных свойств ингибирующих составов и неодинаковом характере протекания коррозионного процесса для разных методов испытаний.

Для пластинки, не покрытой ингибирующим составом, после пребывания в растворе электролита наблюдается максимальная потеря массы. Базовые масла создают определенный защитный слой на поверхности металла, который, однако, обладает высокой проницаемостью для кислорода воздуха, что интенсифицирует развитие коррозии (потеря массы в два раза ниже, чем для необработанной пластинки).

При испытании в климатической камере, по сравнению с экспериментом в электролите, наблюдается более интенсивное развитие коррозионного процесса для не обработанной ингибирующим составом и обработанной чистым базовым маслом пластинки, и менее интенсивное протекание коррозионного процесса для пластинок, обработанных растворами сульфонатных присадок в базовом масле. В первом случае это связано с тем, что при переходе от коррозии в объеме электролита к коррозии под пленкой влаги облегчается доступ кислорода к поверхности железа, в результате чего уменьшается катодная поляризация и увеличивается скорость коррозии металла. Во втором – коррозия пластинок во многом определяется защитными свойствами присадок. Сульфонаты двухвалентных металлов образуют, как правило, прочные хемосорбционные защитные пленки. Поэтому они обладают высокой эффективностью при испытании в климатической камере. Однако ингибиторы этого типа малоэффективны на начальных стадиях торможения коррозии в системе масло+вода+металл: незначительно изменяют межфазное натяжение на границе масло-вода, практически не тормозят электрохимические процессы коррозии и, таким образом, плохо вытесняют электролит с поверхности металла [4].

При испытании в камере солевого тумана наблюдается еще более интенсивное развитие коррозионного процесса, чем в предыдущих методах, т.к. присутствие хлорида натрия вызывает еще большее увеличение скорости коррозии стальной пластинки [7].

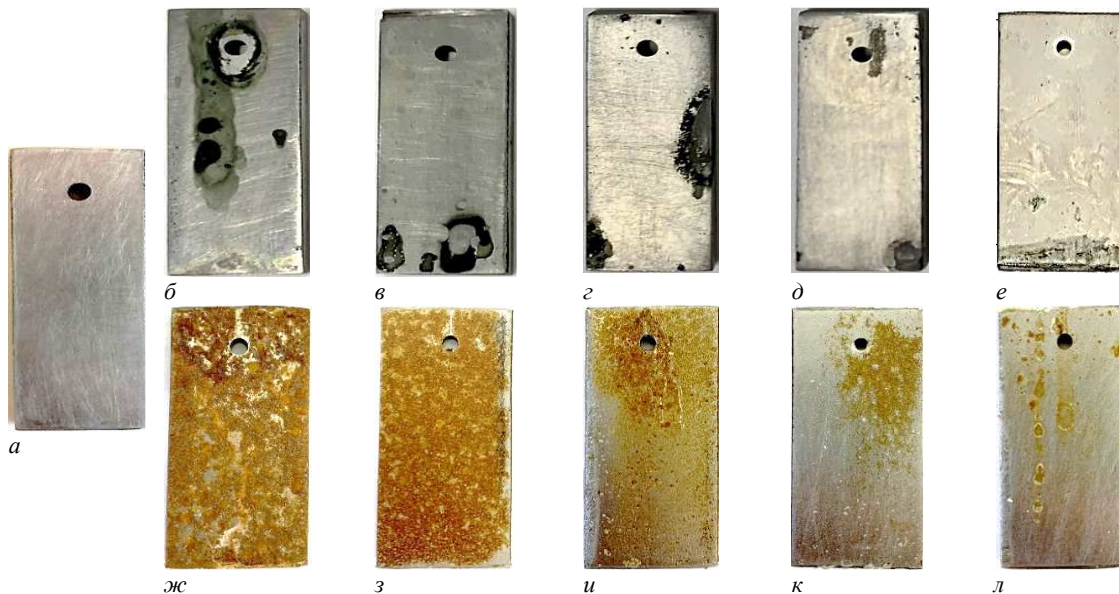
Можно заметить, что во всех испытаниях введение сульфонатных присадок в базовое масло приводит к улучшению защитных свойств последнего, при этом наблюдается следующая закономерность: чем ниже щелочное число сульфонатной присадки, тем выше защитные свойства ингибирующего состава на ее основе.

Фотографии поверхности стальных пластинок до и после проведения испытаний представлены на рисунке 3.

Из рисунка 3 видно, что состояние поверхности стальных пластинок коррелирует с результатами анализа изменения их массы в ходе испытаний. Для пластинок, покрытых ингибирующими составами, наименьшее количество коррозионных очагов наблюдается на поверхности пластинок, покрытых раствором НС-4+НССК-30, наибольшее – пластинок, покрытых раствором НС-4+ССК-400.

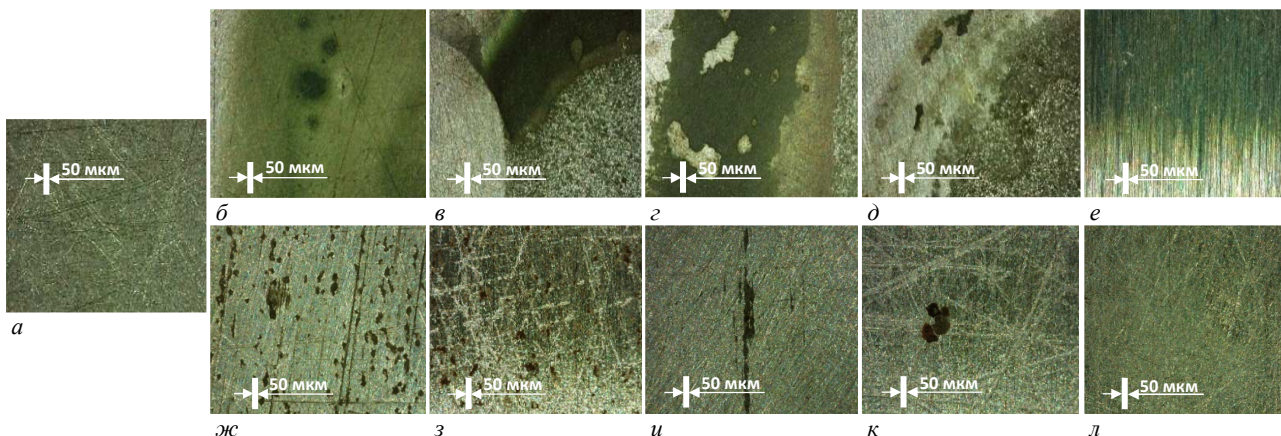
Для выявления характера коррозионных разрушений стальных пластинок под действием электролита и климатических факторов методом оптической микроскопии был проведен анализ состояния поверхности пластинок (рисунок 4).

При проведении всех испытаний на пластинках (рисунки 3 и 4) развивалась местная (локальная) коррозия, которая характеризуется тем, что охватывает отдельные участки поверхности металла, а остальная часть поверхности остается незатронутой.



а – исходная; **б-е** – после испытаний в растворе электролита; **ж-л** – в солевом тумане; **б, ж** – не обработанная ингибирующим составом; **в, з** – обработанная маслом NS-4; **г, и** – обработанная раствором NS-4+ССК-400; **д, к** – обработанная раствором NS-4+C-150; **е, л** – обработанная раствором NS-4+HССК-30

Рисунок 3. – Фотографии стальных пластинок до и после испытаний



а – исходная; **б-е** – после испытаний в растворе электролита; **ж-л** – в климатической камере; **б, ж** – не обработанная ингибирующим составом; **в, з** – обработанная маслом NS-4; **г, и** – обработанная раствором NS-4+ССК-400; **д, к** – обработанная раствором NS-4+C-150; **е, л** – обработанная раствором NS-4+HССК-30

Рисунок 4. – Фотографии под микроскопом стальных пластинок до и после испытаний

Анализируя рисунок 4, можно сделать вывод, что на пластинках, испытанных в электролите и климатической камере, местная коррозия развивалась пятнами или язвами (основное различие между видами состоит в глубине коррозионного разрушения, которое в данном исследовании не оценивалось). При микроскопическом анализе пятен или язв можно видеть, что большинство из них образовано множеством отдельных точек, так называемых питтингов. Особенно интенсивно питтинговая коррозия развивалась на поверхности стальных пластинок, испытанных в растворе электролита, т.к. практически обязательным условием развития этого вида коррозии является воздействие хлоридов, которые в значительном количестве присутствовали в составе электролита.

Заключение. В результате проведенных исследований были выявлены закономерности изменения защитных свойств синтетических сульфонатных присадок в зависимости от величины их щелочного числа. Проведена качественная и количественная оценка эффективности использования сульфонатных присадок в смеси с гидрокрекингвым базовым маслом NS4 в качестве ингибирующих составов для защиты стали от коррозии. Показано, что эффективность защитного действия ингибирующих составов возрастает с уменьшением щелочного числа сульфонатной присадки. Выявлено образование питтингов на поверхности стальных пла-

стинок в процессе их коррозионного разрушения. Особенно интенсивно питтинговая коррозия развивалась на поверхности стальных пластинок, испытанных в растворе электролита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Производство присадок и пакетов присадок к моторным маслам: учеб.-метод. комплекс / С.В. Покровская, И.В. Бурая, Ю.А. Булавка и др. – Новополоцк: Полоц. гос. ун-т, 2013. – 94 с.
2. Богданова Т.И., Шехтер Ю.Н. Ингибированные нефтяные составы для защиты от коррозии. – М.: Химия, 1984. – 248 с.
3. Шехтер Ю.Н. Защита металлов от коррозии (ингибиторы, масла и смазки). – М.: Химия, 1964. – 120 с.
4. Братков А.А., Шимонаев Г.С., Горенков А.Ф. Теоретические основы химмотологии. – М.: Химия, 1985. – 315 с.
5. Шехтер Ю.Н., Крейн С.Э., Тетерина Л.Н. Маслорастворимые поверхностно-активные вещества. – М.: Химия, 1978. – 304 с.
6. Ермак, А.А. Свойства и перспективные направления переработки остаточного продукта процесса «Юникрекинг» / А.А. Ермак, С.В. Покровская, И.В. Бурая [и др.] // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В, Пром-сть. Приклад. науки. – 2015. – № 11. – С. 115–120.
7. Защита металлов от коррозии: курс лекций для студентов специальности 1-36 0701 «Машины и аппараты химических производств и предприятий строительных материалов» / сост. А.И. Гарост. – Минск: БГТУ, 2018. – 122 с.

REFERENCES

1. Pokrovskaya, S.V., Buraya, I.V., Bulavka, Yu.A., Babushkin, M.O. & Zavadskii, A.V. (2013). *Proizvodstvo prisadok i paketov prisadok k motornym maslam*. Novopolotsk: Polotskii Gosudarstvennyi Universitet. (In Russ.)
2. Bogdanova, T.I. & Shekhter, Yu.N. (1984). *Ingibirovannye neftyanye sostavy dlya zashchity ot korrozii*. Moscow: Khimiya. (In Russ.)
3. Shekhter, Yu.N. (1964). *Zashchita metallov ot korrozii (ingibitory, masla i smazki)*. Moscow: Khimiya. (In Russ.)
4. Bratkov, A.A., Shimonaev, G.S. & Gorenkov, A.F. (1985). *Teoreticheskie osnovy khimotologii*. Moscow: Khimiya. (In Russ.)
5. Shekhter, Yu.N., Krein, S.E. & Teterina, L.N. (1978). *Maslorastvorimye poverkhnostno-aktivnye veshchestva*. Moscow: Khimiya. (In Russ.)
6. Ermak, A.A., Pokrovskaya, S.V., Buraya, I.V., Syubareva, E.V. & Zavadskii, A.V. (2015). Svoistva i perspektivnye napravleniya pererabotki ostatocnogo produkta protsesssa «Yunikreking» [The Properties and Promising Areas of Processing Residual Product of the Process “Unicracking”]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya V. Promyshlennost'. Prikladnye nauki [Herald of Polotsk State University. Series B. Industry. Applied Science]*, (11), 115–120. (In Russ., abstr. in Engl.)
7. Garost, A.I. (Ed.). (2018). *Zashchita metallov ot korrozii*. Minsk: BG TU. (In Russ.)

Поступила 18.12.2023

ANTICORROSIVE PROPERTIES OF SULFONATE ADDITIVES

G. ANNAYEV, A. YERMAK, N. SOVETNIKOV
(Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk)

B. MAMMEDOV
(Yagshygeldi Kakaev International University of Oil and Gas, Ashgabat)

The article is devoted to the study of the anticorrosive properties of sulfonate additives mixed with HC4 hydrocracking base oil. The results of a study of the anticorrosive effectiveness of sulfonate additives NSSK-30, S-150, SSK-400 are presented. The patterns of changes in the protective properties of synthetic sulfonate additives depending on the value of their alkaline number have been revealed. A qualitative and quantitative assessment of the effectiveness of using sulfonate additives in a mixture with HC4 base oil as inhibitory compounds to protect steel from corrosion under the action of an electrolyte, in a climatic chamber and a salt mist chamber was carried out. It has been shown that the effectiveness of the protective action of inhibitory compounds increases with a decrease in the alkaline number of the sulfonate additive. The nature of the change in the surface of steel plates in the process of their corrosion destruction, accompanied by the formation of pitting, is revealed.

Keywords: sulfonate additives, corrosion inhibitors, anticorrosive efficiency, climate chamber, salt mist chamber, pitting corrosion.