

УДК 678.742.2

Ж. Н. ГРОМЫКО, аспирант, А. С. НЕВЕРОВ, доктор технических наук, Л. В. САМУСЕВА, кандидат технических наук, Белорусский государственный университет транспорта, г. Гомель

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НЕФТЬЮ

Изучены антикоррозионные свойства материалов на основе полиэтилена низкого давления, наполненного нефтью. Показано, что эффективность антикоррозионного действия полиэтиленовых пленок, ингибированных нефтью, превышает защитную способность некоторых антикоррозионных материалов на основе чистого полиэтилена низкого давления, а также полиэтилена низкого давления, наполненного карбамидом.

Одной из серьезных проблем современной нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности является сбор и утилизация нефтяных отходов. Их переработка по ряду причин затруднена (сильное загрязнение минеральными примесями, наличие остаточной воды и др.). Поэтому утилизация таких отходов сводится к использованию их в качестве топлива.

Некоторые компоненты нефти (углеводороды, минеральные масла) совместимы с полиолефинами и применяются для создания антикоррозионных, герметизирующих и самосмазывающихся материалов. Тем не менее, использование для этих целей самой нефти и ее отходов неизвестно. Очевидно, что, учитывая сложный состав нефти, наличие в ее отходах минеральных и органических примесей, воды, технология изготовления таких материалов должна претерпеть существенные изменения [1, 2]. Поэтому проведение исследований в этом направлении является актуальным, позволяя в определенной степени приблизиться к решению проблемы утилизации упомянутых отходов и способствуя охране окружающей среды, что и является целью данной работы.

Методика исследований. Объектом исследования служили пленочные образцы на основе полиэтилена низкого давления (ПЭНД) марки 277-03 (ГОСТ 16338). В качестве компонентов материала пленочных образцов использовали ингибирующие добавки – нефть, отобранную из скважины № 70 Осташковичского месторождения. Содержание нефти в образцах составляло 10, 20 и 30 мас. %, карбамида (КА) (ГОСТ 6691) – 2 и 5 мас. %. Исследуемые составы для формирования пленок приготавливали, смешивая порошкообразный ПЭНД и жидкую нефть, а также порошкообразный ПЭНД и кристаллический КА. Образцы композитов изготавливали в виде прессованных при температуре 473 К и давлении 5 МПа пленок различного состава, служащих полимерной облицовкой для пластинок из стали 08 КП (ГОСТ 380) [3, 4].

Стальные образцы упаковывали в чехлы из исследуемых пленок, тщательно заваривая края облицовки. В качестве контрольного образца использовали пленку из чистого ПЭНД. Посередине образца в облицовке выполняли искусственный дефект – разрез в виде креста размером 10×10 мм. Образец помещали в коррозионную ячейку, представляющую собой стеклянный стакан вместимостью 50 мл, закрытый пластмассовой

крышкой, в которой выполнены отверстия для образца и измерительных электродов (рисунок 1). В качестве коррозионной среды использовали 3%-ный раствор хлористого натрия в дистиллированной воде.

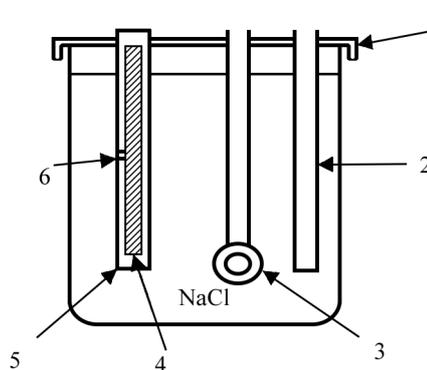


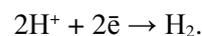
Рисунок 1 – Ячейка для коррозионных испытаний стальных образцов, защищенных полимерной облицовкой:

1 – крышка; 2 – термокомпенсатор; 3 – измерительный электрод; 4 – стальной образец; 5 – полимерная облицовка; 6 – искусственный дефект

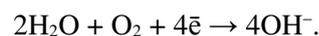
С помощью цифрового рН-метра, используя комбинированный измерительный электрод ЭСК 10-603, оценивали изменение в процессе эксперимента реакции среды.

Возможное изменение температуры в процессе эксперимента компенсировали с помощью термокомпенсатора. В течение первых двух часов результаты снимали через одну минуту, следующие два часа – через 10 минут. Далее измерения проводили два раза в сутки. Через трое суток образцы извлекали из ячейки и оценивали визуально их внешний вид и степень коррозионного поражения [5].

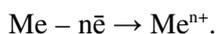
Результаты экспериментов и их обсуждение. В процессе коррозионных испытаний большое значение имеет реакция коррозионной среды. Механизм протекающих при этом процессов во многом определяется кислотностью или щелочностью среды. В кислой среде катодная реакция протекает преимущественно с водородной деполяризацией:



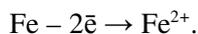
В нейтральной и щелочной среде в присутствии растворенного в ней кислорода коррозия протекает преимущественно с кислородной деполяризацией:



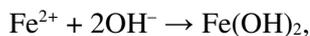
На аноде во всех случаях протекает анодная реакция растворения металла:



В случае коррозии железа и его сплавов металл переходит в раствор в виде ионов двухвалентного железа:



Образовавшиеся ионы взаимодействуют с образованием гидроксида двухвалентного железа белого цвета:



который окисляется в дальнейшем кислородом, содержащимся в коррозионной среде до гидроксида трехвалентного железа бурого цвета:



Приведенные реакции показывают, что при протекании электродных реакций среда в приэлектродном пространстве может изменять свою реакцию. Катодный процесс увеличивает pH раствора за счет удаления из раствора ионов водорода в случае протекания реакции с водородной деполяризацией или за счет образования анионов гидроксидов при протекании катодной реакции с кислородной деполяризацией. Анодный же процесс во всех случаях снижает pH за счет удаления из раствора ионов гидроксидов, связываемых в трудно диссоциирующий гидроксид ионами железа, образующимися в процессе анодного растворения.

Теоретически в случае установившегося равновесия между процессом анодного растворения металла и катодного восстановления деполяризатора скорости этих двух реакций должны быть равны, и pH среды должен установиться на некотором постоянном уровне, определяемом условиями эксперимента. Однако, учитывая сложный состав металла и коррозионной среды и многостадийный характер электродных процессов (наличие стадий диффузии, адсорбции, атомизации, ионизации, химического взаимодействия и т. д.), установление состояния равновесия маловероятно. Очевидно, что торможение любой из стадий катодного или анодного процессов вызывает поляризацию того или иного знака и соответствующее изменение pH, по характеру которого можно судить о механизме и кинетике протекающих процессов. Особенно значимыми эти явления становятся в тех случаях, когда объем коррозионной среды, контактирующей с поверхностью металла незначителен, например, когда металл контактирует с коррозионной средой, проникшей к нему через дефекты защитной полимерной облицовки.

На рисунке 2 приведены результаты экспериментов, имитирующих такой случай. Среда (3%-ный раствор NaCl), содержащая анионы-активаторы анодного растворения металла (Cl^-), проникает внутрь полимерной облицовки через искусственный дефект, обуславливая протекание коррозионных процессов на поверхности стального образца.

Полученные результаты свидетельствуют, что характер изменения pH одинаков, независимо от состава защитной полимерной оболочки. На первом этапе идет интенсивное увеличение pH, обусловленное протека-

нием катодной реакции кислородной деполяризации, однако замкнутый коррозионный объем быстро насыщается анионами гидроксидов что приводит к концентрационной поляризации. Этому же способствует снижение концентрации кислорода, диффузия которого через дефект в полимерной облицовке затруднена, и пассивация поверхности железа при достижении в поверхностном слое pH более 9,5 (pH насыщенного раствора гидроксида железа). В образцах, упакованных в пленки, содержащие КА, pH возрастает более интенсивно и быстрее достигает максимума при большей его величине, что обусловлено переходом в раствор ингибитора, обладающего основной реакцией.

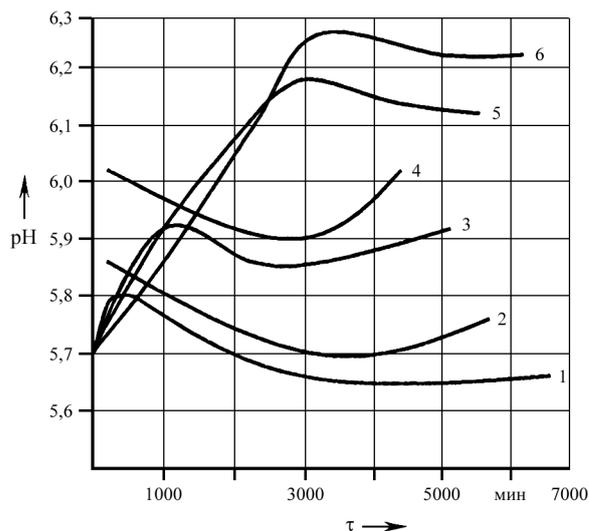


Рисунок 2 – Изменение реакции среды в процессе коррозионных испытаний образцов из стали 08 КП, защищенных полимерными покрытиями с искусственным дефектом: 1 – покрытие из полиэтилена, не содержащего наполнителей; 2 – покрытие из полиэтилена, содержащего 2 % карбамида; 3 – покрытие из полиэтилена, содержащего 10 % нефти; 4 – покрытие из полиэтилена, содержащего 5 % карбамида; 5 – покрытие из полиэтилена, содержащего 20 % нефти; 6 – покрытие из полиэтилена, содержащего 30 % нефти

На следующем этапе анионы-активаторы начинают разрушать пассивную защитную пленку на поверхности металла, что способствует интенсификации анодного процесса растворения металла. Переходящие в раствор катионы взаимодействуют с анионами гидроксидов, что приводит к снижению pH. Как показывает рисунок 2, увеличение содержания КА уменьшает длительность этого этапа и увеличивает интенсивность последующего возрастания pH, обусловленного облегчением пассивации металла в присутствии ингибитора. График свидетельствует, что при коррозии металла в полимерных оболочках, не содержащих ингибитора (кривая 1), такого возрастания pH практически не наблюдается. Водородный показатель стабилизируется на уровне приблизительно 5,65.

Таким образом, вводимый ингибитор снижает скорость коррозии за счет торможения анодной реакции растворения металла путем его пассивации. Сравнение внешнего вида образцов подтверждает это предположение. Образец, защищенный облицовкой из чистого ПЭНД, имеет ярко выраженные следы коррозионного поражения, раствор,

в котором он находился, окрашен продуктами коррозии в цвет ржавчины, на дне – слой осадка темного цвета. Образец был помещен в жидкость вертикально, поэтому жидкость через дефект в облицовке заполнила его только до места расположения дефекта. Дальнейшему заполнению препятствует давление воздуха в замкнутом объеме. Область коррозионного поражения расположена несколько ниже уровня жидкости (рисунок 3), что объясняется кислородной деполяризацией, протекающей в нейтральных средах, каковой является участок образца, непосредственно прилегающий к поверхности катодной жидкости, и коррозии не подвергается. Участки образца, наиболее удаленные от поверхности жидкости, также слабо подвержены коррозионному поражению вследствие недостатка кислорода. Наиболее опасны в коррозионном отношении участки поверхности, расположенные ниже уровня жидкости, но не слишком заглубленные.

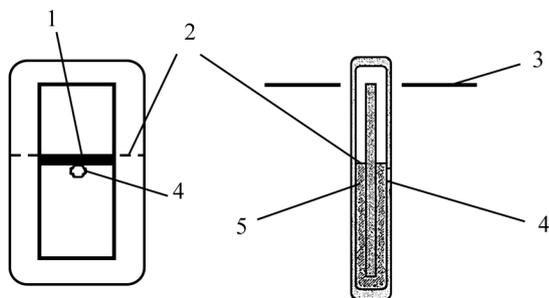


Рисунок 3 – Схема коррозионных испытаний образцов в полимерной облицовке:

1 – зона коррозии образца; 2 – уровень жидкости внутри облицовки; 3 – уровень жидкости снаружи облицовки; 4 – дефект в облицовке; 5 – жидкость внутри облицовки

Образец, упакованный в пленку с содержанием КА 2 % также частично прокорродировал, однако следы коррозии выражены менее ярко, окраска раствора слабая, осадок на дне коррозионной ячейки отсутствует. Образец, экспонируемый в пленке, содержащей 5 % КА, не имеет следов коррозионного поражения, раствор, в котором он находился, прозрачен и не содержит осадка. Для образцов в облицовке на основе ПЭНД, наполненного нефтью, максимум рН существенно смещен, по сравнению с рассмотренными, в сторону большего времени экспозиции в коррозионной среде. При этом величина смещения тем больше, чем больше нефти содержится в полимерной облицовке. Значение рН, отвечающее максимуму, также значительно выше. Это можно объяснить тем, что процесс в данном случае идет преимущественно с катодным контролем, так как протекание процессов восстановления тормозится диффузионными огра-

ничениями по отношению к кислороду. Гидрофобные компоненты нефти затрудняют диффузию жидкости через дефект и создают на поверхности металлического образца пленку, затрудняющую проникновение кислорода. Поэтому «катодная» стадия процесса замедлена и образующиеся при ее протекании анионы гидроксидов успевают диффундировать в объем, не вызывая концентрации полярности, которая по-видимому, является причиной периодической смены направления смещения равновесия анодного и катодного процессов.

Результаты коррозионных испытаний образцов, упакованных в пленки, содержащие нефть, свидетельствуют о более высокой защитной способности таких пленок по сравнению с пленками из чистого полиэтилена и поликарбоната, наполненного карбамидом. За время испытаний на всех исследованных образцах этого типа не было отмечено никаких следов коррозии. Раствор, в котором экспонировались образцы, не изменял своего цвета, на дне ячейки не обнаружено никакого осадка.

Таким образом, проведенные антикоррозионные испытания позволяют предположить, что материалы на основе ПЭНД, модифицированного нефтью, обладают ярко выраженными антикоррозионными свойствами и могут быть эффективно использованы для антикоррозионной защиты металлических изделий. Даже при наличии дефектов в покрытии коррозия не происходит за счет того, что на поверхности стального изделия образуется защитная пленка. Содержание в нефтяных отходах загрязнений и посторонних примесей не оказывает существенного влияния на переработку таких ингибированных составов в изделия, которая может быть выполнена традиционными методами пресования, литья под давлением или экструзии.

Список литературы

- 1 Антикоррозионные и самосмазывающиеся материалы на основе полиолефинов и отходов нефтеперерабатывающей промышленности : отчет о НИР (промежут.): 4181 / Белорус. гос. ун-т трансп. ; рук. Неверов А. С. ; исполн.: Родченко Д. А. [и др.]. – Гомель, 2006. – 57 с. – Библиогр.: с. 57.
- 2 Неверов, А. С. Коррозия и защита материалов : учеб. пособие для студентов технических специальностей вузов / А. С. Неверов, Д. А. Родченко, М. И. Цырлин. – Минск : Выш. шк., 2007. – 222 с. : ил. – ISBN 978-985-06-1236-6.
- 3 Яковлев, А. Д. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе / А. Д. Яковлев, В. Ф. Здор, В. И. Каплан. – Ленинград : Химия, 1971. – 256 с.
- 4 Бристон, Дж. Х. Полимерные пленки : пер. с англ. / Дж. Х. Бристон, Л. Л. Катан. – 3-е изд. – М. : Химия, 1993. – 384 с.
- 5 Самусева, Л. В. Антикоррозионные материалы на основе полиэтилена и ингибирующих добавок (карбамид и тиокарбамид) : дис. канд. техн. наук: 05.02.01 / Л. В. Самусева; Белорус. гос. ун-т трансп. – Гомель, 2007. – 150 с. : ил.

Получено 05.07.2010

Zh. N. Hramyka, A. S. Neverov, L. V. Samuseva. Anticorrosive properties of materials on the basis of polyethylene filled with oil.

Anticorrosive properties of materials on the basis of low action, filled with oil are studied. It is shown that the efficiency of anticorrosive action of polyethylene films, inhibited with oil, exceeds the protective capability of some anticorrosive materials on the basis of pure low-pressure polyethylene, and also of polyethylene filled with carbamide.