

УДК 620.197.3:541.4

*Вячеслав* секретарь вченого совета Черниговского государственного педагогического университета им. Т.Г. Шевченко

**ПРОИЗВОДСТВО ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ  
С УТИЛИЗАЦИЕЙ ГЕРБИЦИДОВ**

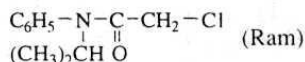
© 1997 г. В. Г. Старчак, Ж. В. Замай, И. Н. Курмакова, Н. А. Кузина

Черниговский технологический институт

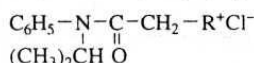
Поступила в редакцию 10.11.95 г.

Исследовано коррозионно-электрохимическое поведение стали 45 в кислой среде (HCl), ингибированной производными пропахлора, полученными на основе многотоннажного сельскохозяйственного отхода гербицида "Рамрод". Защитные свойства ингибиторов интерпретированы в терминах частных эффектов ингибирования: блокировочного, активационного и энергетического.

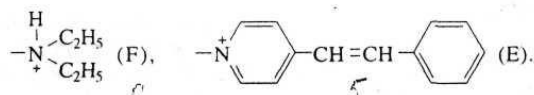
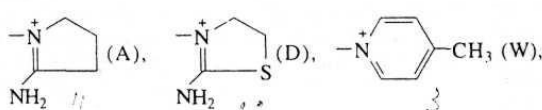
В сельскохозяйственном производстве Черниговской обл. накоплены многотоннажные отходы, наносящие экологический ущерб окружающей среде. Среди них важное место занимает пропахлор - "Рамрод". Проведенные ранее исследования [1] показали перспективность его использования в качестве ингибирующей добавки в коррозионные Cl<sup>-</sup>-содержащие среды с различными рН. С целью утилизации на его основе:



получен ряд веществ общей формулы:



где R<sup>+</sup>:



Целью настоящей работы было изучение эффективности синтезированных ингибиторов с определением частных эффектов ингибирования.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Состав и строение веществ доказаны на основе спектров ПМР (рис. 1), а данные элементного анализа соответствовали расчетным. Все соединения получены в форме солей - хлоридов.

Ингибирующее действие оценивали электрохимическим методом на отожженной стали 45 в растворах HCl с рН от 0 до 2 (потенциостат П-5848)

по известным методикам [2-4]. Поляризационные кривые (20 мВ/мин) торцевого электрода, впрессованного во фторопластовый кожух, сняты от потенциала его свободной коррозии в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Электрод сравнения - хлоридсеребряный, потенциал пересчитан на стандартную водородную шкалу. Вспомогательный электрод - Pt. Температура измерений - 20°С. Используя имеющиеся на всех поляризационных кривых тафелевы участки, определяли: тафелевы константы *a* и *b*; катодный *i<sub>к</sub>* и анодный *i<sub>а</sub>* токи при заданных значениях φ и потенциалы φ<sub>к</sub> и φ<sub>а</sub> при заданных токах; скорость *i<sub>кор</sub>* и потенциал свободной коррозии φ<sub>кор</sub>, а также коэффициенты торможения электрохимической коррозии в целом γ<sub>3</sub>, а ее катодной - γ<sub>к</sub> и анодной - γ<sub>а</sub> реакций и их токов обмена - γ<sub>н</sub><sup>0</sup> и γ<sub>м</sub><sup>0</sup>.

По данным аналитических определений скорости растворения стали при φ<sub>кор</sub> и φ<sub>к</sub> = φ<sub>кор</sub> + Δφ<sub>к</sub> (Δφ<sub>к</sub> = -0.2...-0.4 В) определяли скорость "химической коррозии" [5-11] и соответствующий показатель ее торможения - γ<sub>к</sub>. Кроме этого, проведены весовые испытания образцов стали 45 (*d* = 14, *h* = 15 мм) в 10%-ном растворе HCl, *T* = 20°С, C<sub>ин</sub> = 1.5-5 ммоль/л, с определением степени защиты - *j<sub>м</sub>* (%) и γ<sub>м</sub> (рис. 2). Рассчитывали также коэффициент катодно-ингибиторной защиты β<sub>3</sub> = *J<sub>с</sub>*/*J*' (*J*' - скорость растворения стали в ингибиторной среде при φ<sub>к</sub> = -0.6 В). Из токов обмена *J<sub>н</sub>*<sup>0</sup> и *J<sub>м</sub>*<sup>0</sup> вычисляли кинетические активационные γ<sub>1</sub> и γ<sub>2</sub> как вклады частных коэффициентов ингибирования [3] в результирующий коэффициент γ = γ<sub>3</sub>γ<sub>к</sub>; по сдвигу потенциала Δψ<sub>1</sub> находили γ<sub>4</sub>, который характеризует энергетический эффект, и определяли γ<sub>3</sub>, связанный с блокировочным действием, по формуле

$$\gamma_3 = \gamma/\gamma_1\gamma_2\gamma_4$$

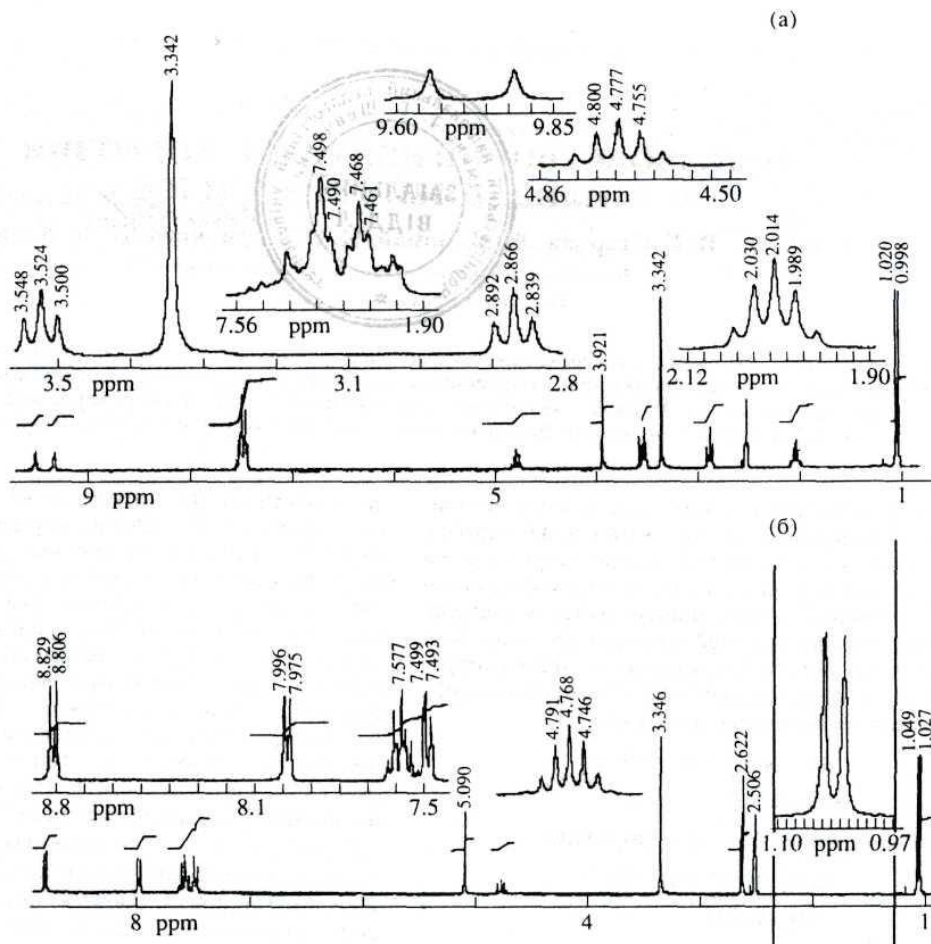


Рис. 1. Спектры ПМР: а – А, б – W.

Определяли эффективность ингибиторной защиты в условиях коррозии под напряжением при малоцикловом нагружении [1, 8, 9, 12–14]:

степень защиты от малоцикловой коррозионной усталости

$$K = [(N'_c - N_c)/(N_v - N_c)] \times 100\%$$

и водородной усталости

$$K_H = [(N'_H - N_H)/N_H] \times 100\%,$$

$N_v, N_c, N_H$  – число циклов до разрушения соответственно в воздухе, в коррозионной (3% NaCl) и наводороживающей среде (3% NaCl с катодной поляризацией,  $i_k = 500 \text{ A/m}^2$ ),  $N'_c, N'_H$  – с ингибитором. Маловероятные данные отбрасывали с учетом  $Q$ -критерия [15]. Стандартная ошибка при

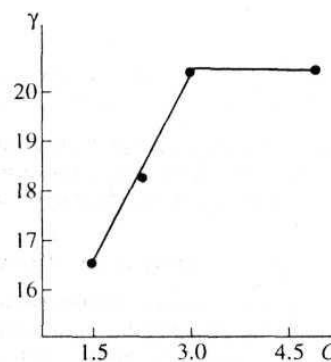


Рис. 2. Зависимость защитного эффекта  $\gamma_m$  (по результатам гравиметрии) от  $C_{ин E}$  (ммоль/л).



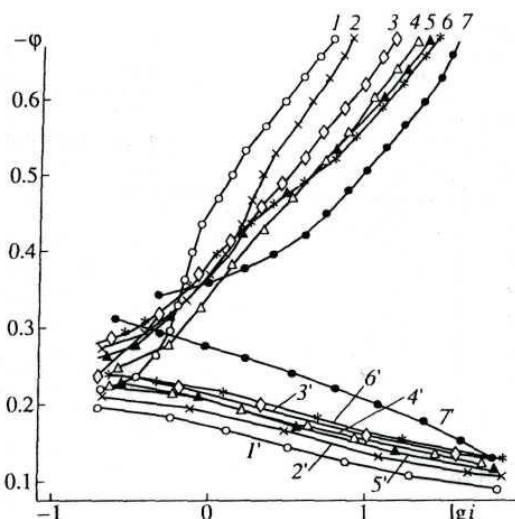


Рис. 3. Поляризационные катодные (1-7) и анодные (1'-7) кривые стали 45 в 0.1 М НСl ( $\phi$  – потенциал, В,  $i$  – плотность тока,  $A/m^2$ ),  $C_{\text{Ии}} = 1.5$  ммоль/л. Ингибиторы: 1, 1' – E; 2, 2' – F; 3, 3' – Ram; 4, 4' – W; 5, 5' – D; 6, 6' – A; 7, 7' – без ингибитора.

числе измерений  $n = 6$ , коэффициенте Стьюдента  $t = 2.57$ , с вероятностью 0.95, равна  $\pm 5-10\%$  [21].

Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 1–3 и на рис. 1–3. При введении ингибиторов потенциал коррозии повышается на 30–60 мВ, что указывает на преимущественное торможение анодной реакции вблизи  $\phi_{\text{кор}}$ . Электрохимические параметры сопряженных электродных процессов удовлетворительно коррелируют с коэффициентами ингибирования (рис. 3, табл. 1–3): константы  $a_k$  и  $a_a$  возрастают соответственно на 90–300 и 10–40 мВ. Наиболее эффективному ингибитору E соответствуют максималь-

ные значения  $a_k = 1.48$  и  $a_a = 0.63$  В. Эффективность защиты от химической коррозии во много раз выше, чем от электрохимической. Исследуемые ингибиторы отличаются высоким катодно-ингибиторным эффектом ( $\beta_3 = 9.12 \times 10^7 - 182 \times 10^7$ ). Обращает на себя внимание (табл. 2, 3), что ингибирование имеет выраженный анодно-блокирующий характер ( $\gamma_3$  максимальны, а  $\gamma_1 \gg \gamma_2$ ). Замещение хлора в Ram на электрофильный гетероцикл – пиррольное ядро – приводит к заметному понижению ингибирующей активности. По сравнению с Ram ингибитору A в 0.1 М НСl соответствуют, по крайней мере, в 1.5 раза меньшие  $\gamma$ . Это в известной мере связано с чрезвычайной неустойчивостью 2-аминопиррольных производных [16] и выражается в уменьшении частных вкладов коэффициентов  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  и блокировочного коэффициента  $\gamma_3$ . Близость значений  $\gamma_4$  коррелирует с близкой степенью защиты стали от коррозии в 10% НСl (табл. 3,  $j_m = 26.9$  и 32.2%). Более высокая в сравнении с A эффективность ингибитора D видна по заметному увеличению коэффициента  $\gamma_1$  и в особенности  $\gamma_4$  и, безусловно, связана с наличием в гетероцикле атома серы, который может играть роль не только (+R)-, но и (–R)-заместителя, в связи с вакантными  $d$ -орбиталями этого лиганда (возможно образование  $\pi$ -дативных связей).

Замещение хлора пиридиниевым ядром с 4- $\text{CH}_3$ -радикалом приводит к тому, что ингибитор W хуже, чем D, защищает сталь в 10% НСl. Это коррелирует в основном со снижением энергетического эффекта ( $\gamma_4$  падает с 5.8 до 4). Удовлетворительным объяснением этого может быть изменение плоской конфигурации лиганда под влиянием алкильных R, т.е. снижение сопряжения в лиганде и создание напряжений в хелатных связях М–L [17]. Дальнейшее повышение эффективности ингибитора F ( $z_m = 89.8\%$  в 10% НСl) связано с повышением общей основности (нуклеофильности). Параметр нуклеофильности  $\beta$  [18] –

Таблица 1. Электрохимические параметры сопряженных электродных процессов коррозии стали 45 в 0.1 М НСl,  $C_{\text{Ии}} = 1.5$  ммоль/л\*

Ингибитор	Ток коррозии $i_{\text{кор}}$ , $A/m^2$	Потенциал коррозии $-\phi_{\text{кор}}$ , В	Табелевы константы, В			Катодный потенциал $-\phi_k$ , В	Анодный потенциал $-\phi_a$ , В
			$a_k$	$a_a$	$b_k$		
–	1.0	0.27	1.18	0.58	0.23	0.41	0.23
A	0.4	0.24	1.27	0.57	0.24	0.47	0.19
D	0.3	0.22	1.29	0.60	0.24	0.49	0.17
W	0.25	0.23	1.31	0.60	0.24	0.51	0.17
Ram	0.25	0.24	1.32	0.59	0.24	0.52	0.18
F	0.14	0.22	1.43	0.62	0.26	0.58	0.16
E	0.10	0.21	1.48	0.63	0.26	0.63	0.14

\*  $\phi_k$  и  $\phi_a$  определяли при  $i_k = i_a = 4.0 A/m^2$ ,  $b_a$  (с Ии) = 0.045,  $b_a$  (без Ии) = 0.065.

таблица 2. Приближенная оценка частных эффектов ингибирования

Ингибитор	Сдвиг потенциала $\Delta\psi_1$ , В	Результирующий коэффициент торможения $\gamma$	Частные эффекты ингибирования			
			кинетические		блокировочный $\gamma_3$	энергетический $\gamma_4$
			$\gamma_1$ (по $i_m^0$ )	$\gamma_2$ (по $i_n^0$ )		
A	0.083	1985	9.8	1.4	49.9	2.9
D	0.139	5230	12.3	1.5	48.9	5.8
W	0.111	6340	12.3	1.7	75.5	4.1
Ram	0.083	5036	11.4	1.9	80.2	2.9
F	0.139	31006	19.3	2.2	125.9	5.8
E	0.167	158490	31.9	2.8	213.8	8.3

Таблица 3. Эффективность ингибирования стали 45 в 0.1 М НСl,  $C_{ин} = 1.5$  ммоль/л\*

Ингибитор	Коэффициенты торможения						Степень защиты $z_m$ , %	Эффективность катодно-ингибиторной защиты $\beta_3 \times 10^{-8}$
	электрохимической коррозии $\gamma_3$	катодной реакции $\gamma_k$	анодной реакции $\gamma_a$	химической коррозии $\gamma_k$	по токам обмена			
					$\gamma_m^0$	$\gamma_n^0$		
A	2.5	1.7	5.0	794	1000	1.6	32.2	0.912
D	3.3	2.0	12.6	1585	2000	1.8	83.9	1.82
W	4.0	2.2	12.6	1585	2000	2.2	77.1	1.82
Ram	4.0	2.9	7.9	1259	1600	2.6	26.9	1.44
F	7.1	5.2	31.5	4367	7900	3.2	89.8	5.01
E	10.0	7.4	63.0	15849	36000	4.6	94.5	18.2

\*  $i_k$  и  $i_a$  определяли при  $\phi_k = -0.56$  В и  $\phi_a = -0.2$  В,  $\beta_3$  при  $\phi_k = -0.6$  В.  $z_m$  - в 10% НСl.

у  $(C_2H_5)_2^+NH-$  равен 650, а, например, у пиридина 472. Это согласуется также с двухпараметровым количественным описанием льюисова кислотно-основного взаимодействия, развитым Драго и Вейландом [19, 20]: изменение энтальпии

$$\Delta H = E_A E_B + C_A C_B,$$

где  $E_A$  и  $E_B$  - параметры кислоты и основания, характеризующие их способность к электростатическому (жесткому) взаимодействию, а  $C_A$  и  $C_B$  - аналогичные параметры их ковалентного (мягкого) взаимодействия. При этом для аминов  $E_B$  пропорционально их дипольным моментам, а  $C_B$  - их рефракциям:

	$-NH(C_2H_5)_2$	$C_2H_5N-$
$C_B$	8.83	6.4
$E_B$	0.886	1.17

Максимальный защитный эффект ингибитора E обусловлен прежде всего наличием в молекуле нескольких активных адсорбционных центров: в электронном взаимодействии с атомами Me участвуют кислород карбонила, два атома азота,  $\pi$ -эле-

ктроны гетероцикла и два бензольных кольца. Кроме того, в этом ингибиторе есть ненасыщенный фрагмент  $-CH=CH-$ , увеличивающий электронную проводимость при резонансном и индукционном взаимодействии заместителей с реакционным центром. Это стабилизирует хелатные комплексы Fe(II), в которых предпочтительно образуются химические связи с N, а не с O ввиду меньшей энергии кристаллического поля O-содержащих лигандов [21].

Напротив, отрицательно заряженный лиганд  $Cl^-$  стабилизирует комплексы Fe(III), в которых преобладают связи с O-, а не с N-содержащими лигандами [21]. Достаточно высокая электроотрицательность отдельных группировок лигандов способствует концентрации связующих электронов преимущественно на лигандах, а разрыхляющих - на центральном атоме, что резко увеличивает как эффект блокировки ( $\gamma_3$  возрастает в 2.7 раза по сравнению с исходным Ram), так и энергетический эффект ( $\gamma_4$  возрастает в 2.9 раза). Поэтому  $z_m$  ингибитора E достигает в 10% НСl 94.5%. Установлено также, что исследованные ингибиторы эффективны и в условиях коррозии под напряже-



нием при малоцикловом нагружении, что, несомненно, обусловлено наличием на поверхности стали металлополимерных хелатных пленок с высокой адгезией и удовлетворительным балансом прочности и эластичности. Например, даже основной ингибитор Ram увеличивает малоцикловую выносливость стали 20 на 85%. Синергетическая же его композиция с кубовым отходом (К) первой дистилляции цеха регенерации  $\epsilon$ -капролактама (ЧПО "Химволокно") и ингибирующей добавкой А' (полимерная четвертичная соль аммония с поверхностно-активным анионом), в соотношении К : Ram : А' = 1 : 1 : 1, и суммарной концентрации 1 г/л обеспечивает эффективность защиты до 90–95%.

### ВЫВОДЫ

1. Из синтезированных на основе сельскохозяйственного отхода "Рамрод" ингибиторов максимальные частные эффекты ингибирования ( $\gamma_1$ – $\gamma_4$ ) проявил ингибитор Е, что обусловлено в основном стабилизацией хелатных комплексов Fe(II) алкенилом.

2. У всех исследованных ингибиторов преобладает блокировочный эффект.

3. Полученные результаты следует учитывать при разработке новых эффективных ингибиторов кислотной коррозии металлов на основе отходов производств.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Старчак В.Г., Анищенко В.А., Демченко А.М. // Экологические технологии и ресурсосбережение. 1994. № 5–6. С. 66.
2. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Л.: Химия, 1972. 240 с.
3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк., 1984. 519 с.
4. Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов / Под ред. Колотыркина Я.М. М.: Металлургия, 1986. 80 с.
5. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. // Итоги науки и техники: Сер. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1971. Т. 7. С. 5.
6. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. // Защита металлов. 1965. Т. 1. № 4. С. 7.
7. Экилик В.В., Григорьев В.П. Природа растворителя и защитное действие ингибиторов коррозии. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1984. 192 с.
8. Старчак В.Г. // Защита металлов. 1992. Т. 2. № 3. С. 509.
9. Старчак В.Г. Комплексная система контроля и оценки эффективности защиты конструкционных сталей от коррозионно-механических разрушений в наводороживающих средах. Чернигов: Всесоюз. совет науч.-техн. обществ, 1983. 69 с.
10. Старчак В.Г., Косухина Л.Д., Красовский А.Н. // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. № 3. С. 507.
11. Старчак В.Г., Косухина Л.Д., Красовский А.Н. // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 1. С. 111.
12. Бабей Ю.И., Сопрунок Н.Г. Защита стали от коррозионно-механического разрушения. Киев: Техника, 1981. 126 с.
13. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. М.: Металлургия, 1986. 175 с.
14. Карпенко Г.В., Кацов К.Б., Кокотайло И.В. и др. Малоцикловая усталость стали в рабочих средах. Киев: Наук. думка, 1977. 112 с.
15. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
16. Джоуль Дж., Смит Г. Основы химии гетероциклических соединений. М.: Мир, 1976. 398 с.
17. Байзер М.М. Электрохимия органических соединений. М.: Мир, 1976. 731 с.
18. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 359 с.
19. Drago R.S., Wayland B.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V 87. P. 3871.
20. Drago R.S. // Chem. In Britain. 1967. V. 3. P. 516.
21. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. Изучение комплексов металлов в растворе. М.: Мир, 1971. 592 с.