

Очистка и переработка отходов

УДК 502.7:547 1+620.197.3

Розробка протикорозійних композицій методом системного аналізу

Вчений секретар



Київський відділ
Чернігівський державний педагогічний інститут

Г.З. Цукерман
М.В. Рішкет
В.С. Рішкет

Завдяки концепції системного аналізу оцінено можливість утилізації деяких промислових відходів у некондиційних пестицидах та використання їх у протикорозійному захисті. На основі діаграм взаємного впливу компонентів в інгібуючих композиціях встановлено оптимальний склад, який відповідає утворенню дисипативних структур. Синергізм дії композицій пояснено з точки зору хімічної будови молекул та специфіки їх адсорбції на поверхні металу.

Ключові слова: інгібітор корозії, некондиційні пестициди, синергізм дії, діаграми взаємного впливу, адсорбція.

Благодаря концепции системного анализа оценена возможность утилизации некоторых промышленных отходов и некондиционных пестицидов и использования их в противокоррозионной защите. На основе диаграмм взаимного влияния компонентов в ингибирующих композициях установлен оптимальный состав, соответствующий образованию диссипативных структур. Синергизм действия компонентов объяснен с точки зрения химической структуры молекул и специфики их адсорбции на поверхности металла.

Ключевые слова: ингибитор коррозии, некондиционные пестициды, синергизм действия, диаграммы взаимного влияния, адсорбция.

Оптимальна екологічна взаємодія виробництва з оточуючим середовищем можлива при широкому використанні без- та маловідходних технологій. Їх розробка базується на концепції системного аналізу. Застосування цієї концепції до одержання протикорозійних композицій означає:

- аналіз можливості застосування відходів виробництва у протикорозійному захисті з точки зору хімічної будови молекул їх складових компонентів та ступеню токсичності;
- вибір принципів синергістів серед існуючих речовин або їх одержання способом хімічної модифікації вторинної сировини;
- визначення оптимального складу інгібуючої композиції.

Перспективними у протикорозійному захисті є такі: відхід першої дистиляції цеху регенерації ϵ -капролактаму (К) Чернігівського ВО "Хімволокно"; масло ПОД (МП) вироб-

ництва Рівненського ДХП "Азот"; відхід кам'яновугільна смола (КВС) Запорізького КХЗ та деякі некондиційні пестициди [1-4].

Запропоновані синергетичні композиції [4-6] на основі відходів містять синтетичні органічні сполуки, які одержані з використанням цінної сировини і дорого коштують. Безумовно, впровадження та використання таких інгібуючих композицій у промисловості досить проблематично. Максимальний еколого-економічний ефект досягається при використанні їх як синергетичної добавки до відходу вторинної сировини.

Метою даної роботи було визначення можливості створення синергетичних протикорозійних композицій на вторинній сировині без використання синтетичних добавок та встановлення їх оптимального складу на основі побудови діаграм взаємного впливу (ДВВ) компонентів.

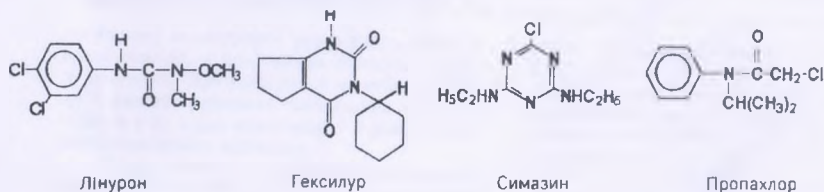


Рис.1. Некондиційні пестициди.

Розглядали промислові відходи такого складу % (мас.):

К: ε-капролактан – 30–35; олігомери нерозчинні і розчинні – 33.8 і 16.9; неорганічні сполуки – 2.4; лужні продукти – менше 5;

МП: олігомери циклогексанона – 33–61; дициклогексидіанон – 12–24; циклогексанол – 1–2; фенол – 0.5–1.0;

КВС: нафталін – 8.0; нерозчинні в толуолі та хіноліні речовини – 7.5 і 3.0; сірка – 0.2.

Хімічна будова молекул основних діючих складових пестицидів показана на рис.1, деякі їх характеристики наведені в табл.1.

Таблиця 1

Пестицид	Умовне позначення	М, г/моль	ПДК, мг/м ³
Лінурон	L	249.0	1.0
Гексилур	G	234.0	1.0
Пропахлор	P	211.5	0.5
Симазин	S	201.5	2.0

Інгібуючу дію індивідуальних речовин та композицій на їх основі вивчали гравіметричним методом при 20 °С. Використовували зразки відпаленої сталі 45 циліндричної форми (h = 14 мм, d = 15 мм). Корозійне середовище – розчин HCl концентрацією 1 моль/л. Концентрацію інгібіторів С варіювали в інтервалі 0–1 г/л. Час вимірювання – 6 год. Розраховували коефіцієнт гальмування корозійного процесу:

$$\gamma = v(\text{HCl}) / v,$$

де v (HCl) і v – швидкість корозії в неінгібованому і інгібованому середовищі.

Синергізм дії компонентів у композиціях оцінювали за коефіцієнтами взаємного впливу γ_{Σ} , які розраховували за адитивною схемою [7], та принципом незалежної дії $\gamma_{\text{нд}}$ [8, 9]:

$$\gamma_{\Sigma} = \gamma(\text{комп}) / \Sigma \gamma - 1,$$

$$\gamma_{\text{нд}} = \gamma(\text{комп}) / \text{П} \gamma.$$

ДВВ являють собою сумісні залежності $\gamma_{\text{нд}} - f(C)$ для індивідуальних речовин і складених з них композицій. Отримані ДВВ для композицій на основі відходів К, МП, КВС наведені на рис. 2–4.

З рис.2 легко побачити, що перспективними у протикорозійному захисті є композиції К + Р і К + L. Оптимальний склад (максимум на діаграмі) відповідає співвідношенням К Р = 0.95 0.05 та К L = 0.15 0.85. Криві залежності $\gamma_{\text{нд}} - f(C)$ для композицій К + S та К + Г знаходяться нижче, ніж для індивідуальних компонентів.

Аналіз ДВВ на основі відходу МП (рис.3) дозволяє зробити висновок, що перспективною може бути тільки композиція з некондиційним пестицидом L. Склад цієї композиції МП Г = 0.8 0.2.

Для всіх композицій на основі КВС (рис.4) криві залежності $\gamma_{\text{нд}} - f(C)$ знаходяться нижче, ніж для самих компонентів, тобто ефект синергізму не спостерігається.

Пояснити одержані результати можна з точки зору адсорбції молекули інгібіторів на поверхні металу. При сумісній адсорбції речовин молекулярного типу мають значення

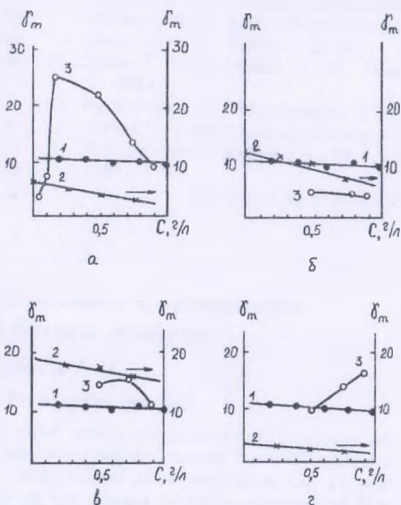


Рис.2. Діаграми взаємного впливу для композицій на основі К з добавкою некондиційних пестицидів (а – L; б – S; в – G; г – P). Залежність коефіцієнта гальмування корозії від концентрації: 1 – відходу; 2 – некондиційного пестициду; 3 – композиції.

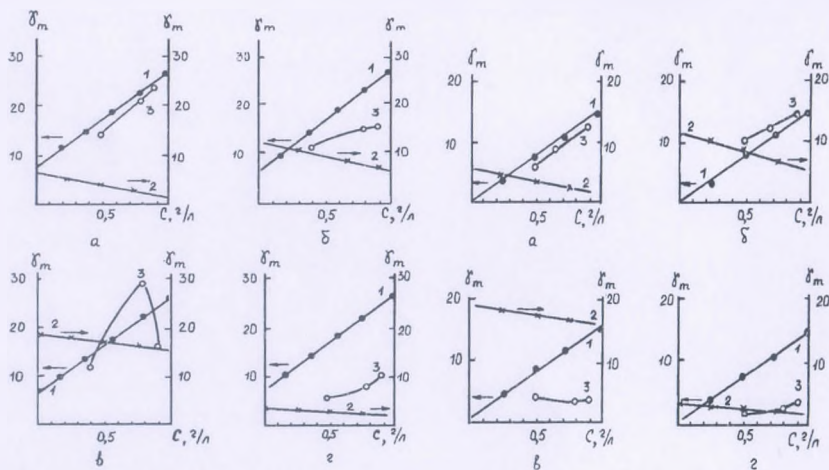


Рис.3. Діаграми взаємного впливу для композицій на основі МП з додавкою некондиційних пестицидів. Позначення як на рис.2.

Рис.4. Діаграми взаємного впливу для композицій на основі КВС з додавкою некондиційних пестицидів. Позначення як на рис.2.

швидкість адсорбції, енергія адсорбційного зв'язку розташування молекул адсорбату на поверхні металу ступінь заповнення поверхні та ін. Для утворення стійкої адсорбційної плівки, здатної обумовити високий захист металу від корозії, необхідно досягти максимального ступеня заповнення поверхні. Молекули інгібітору при компланарній адсорбції здатні значно екранувати поверхню, але при цьому залишаються неекрановані ділянки поверхні.

Речовина, яка здатна заповнити ці ділянки, можливо, буде синергістом у композиції з цим інгібітором. Для утворення певних адсорбційних зв'язків важливо, щоб молекули інгібітору і синергетичної добавки мали подібні адсорбційні центри. На поверхні металу при цьому утворюється дисипативна структура, яка і обумовлює різке зростання захисної дії. В певній мірі це підтверджується чітким співвідношенням концентрацій компонентів у синергетичних композиціях [10, 11].

Основним компонентом К є капролактамі. У цього 7-членного гетероциклу адсорбційними центрами можуть бути О та N, неподілені електронні пари яких здатні до взаємодії з d-орбіталами заліза з утворенням комплексів з перенесенням заряду.

Аналогічні адсорбційні центри є у L і P та відсутні у S і G (див. табл.1). Тому молекули P і L при сумісній адсорбції з K здатні утворювати на поверхні металу плівку, яка являє собою дисипативну структуру та максимально блокує

поверхню металу. Певне значення при цьому мають також і інші складові відходу K.

У композиції K + P масова частка K складає 0.95, а у K + L — 0.15. Це може бути пов'язано з різною швидкістю адсорбції. При застосуванні K + L у першу чергу адсорбуються молекули L, які містять заміщене бензойне ядро з нерівномірно розподіленою електронною густиною і більшою здатністю до утворення адсорбційних зв'язків, а при K + P — молекули азепінону. Тобто при використанні K + P більшу частину поверхні блокують молекули азепінону, а в разі K + L — молекули L.

Порівняльний аналіз хімічної будови молекули циклогексанону, як основної складової частини відходу МП, та некондиційних пестицидів дозволяє зробити висновок, що молекули G і циклогексанону мають однакові адсорбційні центри (кисень кетонної групи насиченого циклу). Згідно з ДВВ, тільки в композиції МП з G спостерігається синергізм дії.

Таблиця 2

Композиція	γ	γ_{Σ}	$\gamma_{\text{нз}}$
K + L = 0.15 : 0.85	25.0	1.7	0.4
K + P = 0.90 : 0.10	16.0	1.6	1.1
MP + G = 0.80 : 0.20	28.5	0.7	0.1

Коефіцієнти інгібування та взаємного впливу компонентів для синергетичних композицій на основі вторинної сировини наведені у табл.2. Для композицій на основі МП

коефіцієнт гальмування корозійного процесу максимальний, а коефіцієнти взаємного впливу найменші. Для композицій на основі відходу К вищий коефіцієнт гальмування має композиція з L, а для композиції з Р коефіцієнти взаємного впливу найбільші.

Таким чином, застосування системного аналізу для створення інгібуючих композицій дозволяє одержувати їх з максимальним еколого-економічним ефектом. Композиції можливо одержувати при використанні вторинної сировини (відхід першої дистиляції цеху регенерації ϵ -капролактаму, некондиційні пестициди) без синтетичних синергетичних добавок. Оптимальний склад синергетичних композицій на вторинній сировині визначається за діаграмами взаємного впливу компонентів.

Список літератури

- Інгібітори корозії на основі невикористаних пестицидів як один з можливих шляхів їх утилізації / В.Г.Старчак, Ж.В.Замай, І.М. Курмакова та ін. // Екологія, охорона природи, екологічна освіта і виховання 36. ст. — Чернігів ЧДП, 1996. — С. 98–110.
- Шехтер Ю.Н., Муравьева С.А., Кардаш Н.В. Ингибиторы коррозии и защитные материалы на нефтяной основе // Защита металлов. — 1995. — Т 31 № 2. — С. 191–200.
- Старчак В.Г., Курмакова І.М., Кузіна Н.О. Виробництво інгібиторів на вторинній сировині // Екотехнології та ресурсозбереження. — 1997 — № 3. — С. 52–55.
- До питання про екотехнологію одержання протикорозійних матеріалів / В.Г.Старчак, Н.О.Фуртунова, В.О.Аніщенко та ін. // Екологія, охорона природи, екологічна освіта і виховання 36. ст. — Чернігів ЧДП, 1996. — С. 92–98.
- Утилізація виробничих відходів для протикорозійного захисту зварних з'єднань трубних сталей / В.Г.Старчак, Н.О.Кузіна, С.Д.Цибуля та ін. // Вісн. ЧТІ. — 1996. — № 2. — С. 128–133.
- До питання про фізико-хімічні основи еко-технології протикорозійних матеріалів / В.Г.Старчак, Н.О.Кузіна, В.К.Багін та ін. // Там же. — С. 112–120.
- Федоров Ю.В., Морозова М.В. О механизме действия комбинированных ингибиторов кислотной коррозии металлов // Защита металлов. — 1987 — Т 23, № 5. — С. 758–763.
- Экилик В.В., Чиков О.В. Некоторые диагностические критерии взаимного влияния ингибиторов кислотной коррозии металлов // Там же. — 1991 — Т 27 № 1. — С. 72–82.
- Экилик В.В., Экилик Г.Н. Электрохимические аспекты взаимного влияния поверхностно-активных катионов и анионов в комбинированных ингибиторах кислотной коррозии железа // Там же. — 1997 — Т 33, № 3. — С. 264–269.
- Федоров Ю.В. Влияние комбинированных ингибиторов на коррозию металлов в кислых средах // Коррозия и защита металлов в химической, нефтехимической промышленности и машиностроении. — Омск Знание, 1990. — С. 37.
- Хакен Г. Синергетика. — М.: Мир, 1980. — 404 с.
- Курдюмов С.П., Малинецкий Г.Г. Синергетика — теория самоорганизации Идеи, методы, перспективы. — М. Знание, 1983. — 64 с.

Надійшла до редакції 25.02.98

Development of Anticorrosion Compositions by Method of System Analysis

Kurmakova I.N

Chernigov State Pedagogical Institute

The possibility of utilization of some industrial wastes and substandard pesticides and using them for anticorrosion protection has been evaluated on the basis of method of system analysis. The optimum inhibition compositions corresponding to the dissipate structures formation were determined due to the mutual influence diagrams of their components. Composition action synergism was explained from the point of view of molecule chemical structures and their specific adsorption on the surface of metal.

Key words: corrosion inhibitor substandard pesticides, action synergism, mutual influence diagrams, adsorption.

Received February 25, 1998