

Виробництво інгібіторів на вторинній сировині

Старчак В.Г., Курмакова І.М., Кузіна Н.О.

Чернігівський технологічний інститут

Представлено результати досліджень технологічних, екологічних та кінетичних аспектів одержання протикорозійних матеріалів на основі кубових відходів першої дистиляції цеху регенерації ϵ -капролактаму ЧВО "Хімволокно" Розроблено рецептуру інгібуючих композицій та розглянуто питання щодо фізико-хімічних основ вибору синергетичних добавок в захисні композиції багатофункціонального призначення. Максимум ефективності захисту сталі досягався з використанням імідазоазепінія (N-гетероцикл, $n = 3$) у складі композицій на основі ϵ -капролактаму

Ключові слова: протикорозійні матеріали, інгібуючі композиції, синергетичні добавки, вторинна сировина.

Представлены результаты исследований технологических, экологических и кинетических аспектов получения противокоррозионных материалов на основе кубовых остатков первой дистиляции цеха регенерации ϵ -капролактама. Разработана рецептура ингибирующих композиций и рассмотрены вопросы физико-химических основ выбора синергетических добавок в защитные композиции многофункционального назначения. Максимум эффективности защиты стали достигался при использовании имидазоазепиния (N-гетероцикл, $n = 3$) в составе композиций на основе ϵ -капролактама.

Ключевые слова. противокоррозионные материалы, ингибирующие композиции, синергетические добавки, вторичное сырье.

Раніше була показана перспективність використання для протикорозійного захисту кубових відходів першої дистиляції цеху регенерації ϵ -капролактаму (К) ЧВО "Хімволокно" та ін. [1-6] Пошук синергетичних добавок в захисні композиції на основі К залишається дуже важливою народногосподарською справою сьогодні. Це пояснюється прагненням покращити технологічність, екологічність та ефективність дії цих інгібуючих композицій.

В статті розглянута ефективність захисної дії інгібуючих композицій на основі К з синергетичними добавками (1-10 %) — гетеробіциклічними сполуками (ГБЦС), які мають у своєму складі імідазолний фрагмент, в залежності від величини N-вмісного гетероциклу (C_4 - C_6 , відповідно бромідів піроло[1, 2-a]імідазолію, імідазо[1, 2-a]піридинію і імідазоазепінію) з однаковими (+R)-замісниками в бензольних кільцях.

Склад і будова речовин-синергістів доведені на основі спектрів ПМР (СФ Bruker WP-200, $f = 200$ МГц), а дані елементного аналізу відповідають розрахунковим. Вони мають загальну формулу, зображену на рис.1 ($n = 1, 2, 3$)

Інгібуючу дію композицій із ГБЦС оцінювали електрохімічним методом на відпалянній сталі

45 у водному розчині HCl (рН 0) потенціостатом П-5848 та корозиметром Р-5035 за методиками [7-15].

Поляризаційні криві (80 мВ/хв) торцевого електроду, впресованого у фторопластовий кожух, зняті від потенціалу його вільної корозії у скляній 3-електродній ячійці з розділеними катодним і анодним просторами [1, 2, 7-15] Електрод порівняння хлоридсрібний, допоміжний платиновий. Потенціал перерахований на стандартну водневу шкалу Температура вимірювань 293-333 К.

Використовуючи тафелеві ділянки на поляризаційних кривих, визначали такі параметри: тафелеві константи a і b ; катодний i_k і анодний i_a струми при заданих значеннях потенціалу φ ;

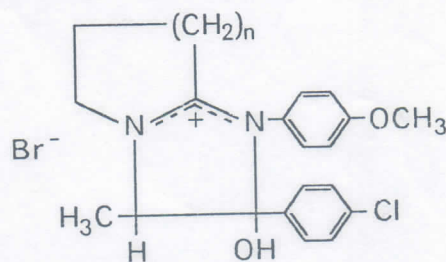


Рис.1

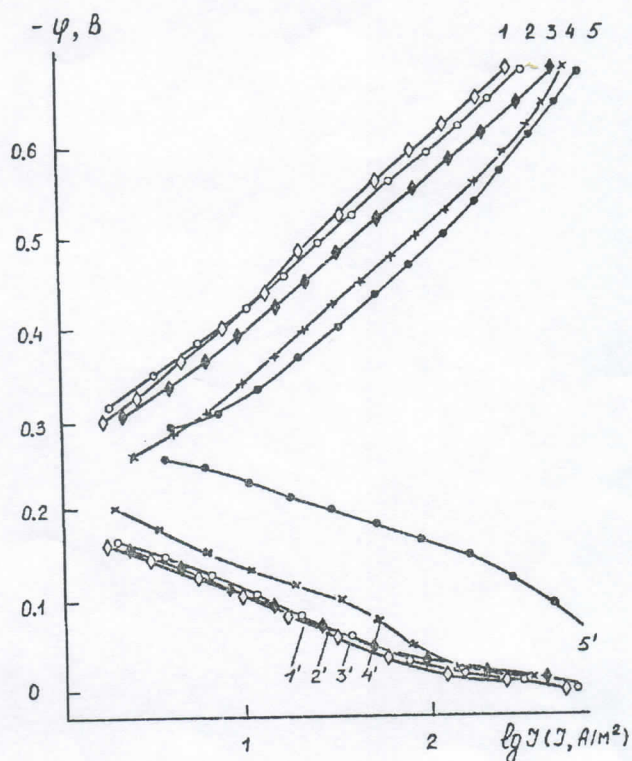
потенціали φ_k і φ_a при заданих струмах, швидкість i_c , потенціал вільної корозії φ_c , коефіцієнти гальмування електрохімічної корозії в цілому γ_c , її катодної γ_k і анодної γ_a реакцій корозії та їх струмів обміну i_n^o, i_m^o

Знаходили також швидкість хімічної корозії [1, 2, 7-15] з інгібітором (Ін) Крім цього, визначали вклади часткових коефіцієнтів інгібування у результативний коефіцієнт $\gamma = \gamma_c \gamma_x$ (кінетичні - γ_1 і γ_2 , блокуючий - γ_3 , енергетичний γ_4) за методиками [10-15].

Малоймовірні дані відкидали з врахуванням Q-критерія [16] Стандартна помилка при числі вимірювань $n = 6$, коефіцієнти Стюдента $t = 2.57$ з ймовірністю 0.95 не більше 10 % [16]

Екологічні дослідження проводили за методиками [6, 17-19].

Одержані експериментальні дані представлені у табл. 1-3 і на рисунку 2. З них видно, що найбільшу ефективність мають інгібуючі композиції на основі К з ГБЦС при $n = 3$ (імідазоазепінієм) Він проявив максимальну синергетичну дію за рахунок утворення металохелатних плівок за участю гетерополіциклических сполук. Ряд ГБЦС за ефективністю дії як синергістів у композиціях на основі К виглядає так: $C_6 > C_5 > C_4$ практично за всіма показниками ($\gamma_1, \gamma_4, \gamma_c, \gamma_k, \gamma_a, \beta_c$ і т.ін.) Самі ГБЦС за результатами гравіволюмометрії можна розташувати у такий ряд: $C_6 > C_4 > C_5$. Однак, електрохімічні дослідження дають



Поляризаційні катодні (1-5) та анодні (1'-5') криві сталі 45 у НСІ концентрацією 1 моль/л ($C_{In} = 1$ г/л, ГБЦС - 8 %): 1 1 - К + ГБЦС ($n = 3$); 2, 2' - К + ГБЦС ($n = 2$); 3, 3' - К + ГБЦС ($n = 1$); 4, 4' - К; 5, 5' - без Ін.

Таблиця 1. Кінетичні параметри спряжених електродних процесів корозії сталі 45 в НСІ (рН 0) при $c_{In} = 1$ г/л, К : ГБЦС = 0.92 : 0.08

Інгібітор	Густина струму А/м ²					Потенціал, В			Тафелєві константи		$\Delta \varphi_i$
	j_c	j_k	j_a	$j_x \cdot 10^6$	j_{on}	$-j_c$	$-j_k$	$-j_a$	a_k	b_a	
-	4.360	117.5	58.90	79.40	0.138	0.26	0.320	0.23	0.830	0.535	-
К	1.380	79.4	2.51	7.94	0.093	0.20	0.350	0.14	0.860	0.639	0.214
К + ГБЦС ($n = 1$)	0.724	39.8	1.12	1.42	0.050	0.20	0.395	0.12	0.905	0.667	0.214
К + ГБЦС ($n = 2$)	0.550	25.7	1.12	1.45	0.036	0.21	0.430	0.12	0.940	0.671	0.196
К + ГБЦС ($n = 3$)	0.457	22.9	0.98	1.00	0.031	0.20	0.440	0.11	0.950	0.683	0.214

Примітка. J_k визначали при $j_k = -0.5$ В, $v_k = 0.17$ В; J_a - при $j_a = -0.18$ В, $v_a = 0.065$ В; j_k і j_a - при $i = 10$ А/м²

Таблиця 2. Коефіцієнти інгібування

Інгібітор	γ_c	γ_k	γ_a	γ_x	γ_o^H	γ_o^M	γ	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	β_c	$\beta_{кп}$
К	3.2	1.5	23.4	9.8	1.5	10.0	30.9	2.2	1.3	2.4	4.4	48978	15488
К + ГБЦС ($n = 1$)	6.0	3.0	52.5	25.7	2.8	53.7	154.7	3.8	2.0	4.6	4.4	128825	21380
К + ГБЦС ($n = 2$)	7.9	4.6	52.5	25.7	3.8	55.0	204.1	3.8	2.4	5.7	3.9	128825	16218
К + ГБЦС ($n = 3$)	9.6	5.1	60.2	43.7	4.4	79.4	416.9	4.3	2.7	8.2	4.4	218776	22909

Примітка. b_c - коефіцієнт катодно-інгібіторного захисту $b_c = J_c / J'$ $b_{кп}$ - коефіцієнт катодного захисту $b_{кп} = J_c / J'$. J_c і J_c' - густина струму при j_c , J' - при $j_k = -0.5$ В (штрих - з Ін).

Таблиця 3. Гравіметричні Z_m і волюмометричні Z_H показники гальмування корозії сталі 45

Інгібітор	Z_m , %	Z_H , %
К + ГБЦС (1 г/л, ГБЦС 8 %):		
n = 1	95.1	97.9
n = 2	91.3	95.8
n = 3	97.2	99.3
ГБЦС (0.08 г/л):		
n = 1	88.7	97.2
n = 2	88.5	95.1
n = 3	89.5	97.9

ряд $C_6 > C_5 > C_4$, який співпадає з даними по композиціях із ГБЦС.

Пояснити одержані результати за байерівською (кутовою) напругою, пов'язаною з деформацією валентних кутів, і пітцерівською (торсійною) напругою, яка обумовлена намаганням замісників зайняти найбільш енергетично вигідне взаємне розташування, тобто за класичною теорією напруг, дуже важко. Тому для встановлення кореляції "властивості величина циклу" (у нашому випадку "швидкість окислювально-відновлювальних реакцій кислотної корозії величина циклу" та "ефективність захисту від корозії за її парціальними спряженими процесами величина циклу") набувають важливого значення концепції F- та J-напруг, відповідно збільшення стеричної напруги при просторовій взаємодії замісників F і зміна внутрішньої напруги циклічної системи за рахунок зміни кутів і конформації зі зміною координаційного числа атомів циклу у процесі реакції хелатоутворення J [20, 21].

Отже, ряди інгібіторів за ефективністю захисту від корозії у цілому підпорядковуються концепціям J- та F-напруг, бо для реакцій нуклеофільного заміщення хелатоутворення комплексів заліза модель J- та F-напруг підходить в більший мірі, ніж для електрофільного заміщення. В останньому випадку вплив величини циклу суттєво менший за рахунок меншого ступеня регібридації у перехідному стані [20]

Певну роль грає підвищення гідрофобності ГБЦС з $n = 5$, пов'язане з константами Ханша [22].

Інгібуючі композиції на основі К + ГБЦС відповідають ГОСТ 9.505-86 на інгібітори кислотної корозії. Відносна дешевизна цього продукту, висока тоннажність відходу К у виробничому процесі, добра розчинність у водних середовищах роблять ці композиції широко доступними екологічними та ефективними інгібіторами корозії. При цьому забезпечується економія елек-

троенергії та матеріалів за рахунок продовження строку роботи травильних ванн, меншої забрудненості промивних вод, більш якісної поверхні металу, зменшення крихкості, розтравів, інших дефектів після травлення, зниження витрати кислот, угару металу, покращання санітарно-гігієнічних умов праці.

Висновки

1 Інгібуючі композиції на основі відходу капролактаму з синергетичними добавками (1–10 %) — N-вмісними гетеробіциклічними сполуками проявляють високу ефективність захисту сталі у кислоті (HCl, pH 0) — 97–99 %. Вони є інгібіторами багатофункціональної дії: захищають від водневої крихкості, розтріскування і втоми сталі.

2. З досліджених синергетичних добавок найефективнішою є імідазоазепіній. За механізмом дії це інгібітор з переважно блокуючою дією.

3. Технологічні, екологічні та кінетичні характеристики інгібуючих композицій дають можливість рекомендувати їх як ефективні інгібітори кислотної корозії.

Автори висловлюють подяку К.Г.Назаренку за ГБЦС, надані для дослідження.

Список літератури

- 1 Об использовании отходов производства Гродненского ПО "Азот" в качестве ингибиторов / В.Г.Старчак, Э.Г.Иоселиани, Л.Д.Косухина и др. // Защита металлов. — 1989. Т 25, № 6. — С. 1006–1009.
2. Старчак В.Г Предупреждение коррозионно-механического разрушения стали в соленой воде // Физико-химические основы действия ингибиторов коррозии. Ижевск Изд-во Удмурт ун-та, 1991 С. 168–173.
3. Старчак В.Г, Косухина Л.Д., Анищенко В.А. Ингибирующие добавки на основе отходов производства // Экология промышленного региона. Донецк СНИО Украины, 1993. С. 93–94.
4. Старчак В.Г, Багин В.К., Ушаков В.Г Кинетика электродных реакций травления стали в зависимости от синергизма-антагонизма гетероатомов // Совершенствование технологии гальванопокрытий. Киров Изд-во Вят гос. ун-та, 1994. С. 61
5. Старчак В.Г, Анищенко В.А., Кузина Н.А. Уменьшение загрязненности окружающей среды за счет утилизации отходов в противокоррозионной защите // Экология химических производств. Северодонецк Физ-ИНТЕР, 1994. — С.242–243.