

УДК 502.7:547.1+620.197.3

## ЭФФЕКТИВНЫЕ ИНГИБИРУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ НА УТИЛИЗИРУЕМЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ И СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ОТХОДАХ

© 1998 г. В. Г. Старчак, Ж. В. Замай, И. Н. Курмакова

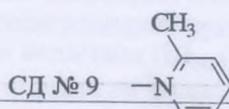
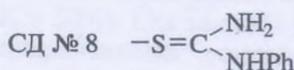
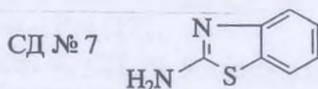
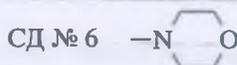
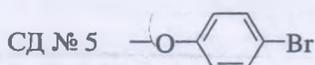
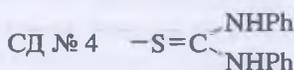
Черниговский технологический институт, Украина

Поступила в редакцию 21.08.96 г.

Исследована ингибирующая способность защитных композиций на основе кубового отхода первой дистилляции цеха регенерации ε-капролактама и синергетических добавок, полученных из неиспользуемого многотоннажного химического средства защиты растений – “Рамрода”, накопленного на складах объединений “Сельхозхимия”. Разработаны эффективные синергетические защитные составы для наводороживающих сред и в условиях коррозии под напряжением.

Ранее проведенные исследования показали перспективность использования отхода производства капролактама и неиспользуемого пестицида Рамрода (Р) для защиты стали от коррозии при различных рН [1–9]. Однако подавляющее большинство этих композиций не исследовано в условиях коррозии под напряжением, недостаточно изучена также их противонаводороживающая способность.

Целью настоящей работы было изучить влияние степени деформации на частные эффекты ингибирования от стали различными композициями на основе капролактама с синергетическими добавками (СД), полученными с помощью реакций нуклеофильного замещения подвижного атома хлора в молекуле Р (α-хлор-N-изопропилацетанилида) на следующие радикалы:



а также защитной способности от наводороживания.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Состав и строение веществ – производных Р доказаны на основе спектров ПМР (СФ Bruker WP-200,  $f=200$  МГц); данные элементного анализа соответствовали расчетным. Противокоррозионную активность ингибиторов (Ин) характеризовали, используя стандартные методики [1–3, 7–12], коэффициентами торможения: электрохимической коррозии –  $\gamma_{\text{кор}}$ , ее катодной –  $\gamma_{\text{к}}$  и анодной –  $\gamma_{\text{а}}$  реакций и “химической” коррозии –  $\gamma_{\text{х}}$ , а также вкладами в результивный коэффициент  $\gamma = \gamma_{\text{кор}} \gamma_{\text{х}}$  частных эффектов ингибирования ( $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  – кинетические,  $\gamma_3$  – блокировочный,  $\gamma_4$  – двойнослойный) [9–13]. В поляризационных исследованиях использовали потенциостаты П-5827М и П-5848). Наводороживание изучали методом вакуумного нагрева [14]. Стандартная ошибка при числе измерений  $n=6$  и критерии Стьюдента  $t=2.75$  с вероятностью 0.95 не превышала 5–10% [15]. Кроме этого, проведена прогнозная оценка санитарно-гигиенических характеристик некоторых СД и защитных составов [16–19].

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1–4 и на рисунке.

Таблица 1. Влияние степени деформации (ε, %) стали 05кп на эффективность ее защиты Ин капролактама 1 г/л (без СД) в 1 М НСl

ε, %	$\gamma_{\text{с}}$	$\gamma_{\text{к}}$	$\gamma_{\text{а}}$	$\gamma$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\gamma_4$
0.4	3.2	2.5	5.0	16.0	2.9	1.8	2.0	1.5
0.8	1.2	1.6	0.4	0.5	0.7	1.2	0.8	0.7

При  $\epsilon = 0$  и  $\epsilon = 0.8\%$  (образцы  $57 \times 12.5 \times 2.5$  мм) капролактam практически не ингибирует кислую коррозию стали 05кп в 1 М НСl, а при  $\epsilon = 0.4\%$  (табл. 1)  $\gamma_c = 3.2$ , а  $\gamma_x = 5.0$ . Капролактam – ингибитор активационно-блокировочного типа. Композиции с СД (8%) проявили в основном блокировочное действие. В отсутствие деформации стали ( $\epsilon = 0$ ) лучшими были Ин с СД № 5 ( $\gamma = 3.0$ ) и № 7 ( $\gamma = 23.9$ ). Механохимический эффект практически свел на нет защитные свойства первой из композиций ( $\gamma = 1.2$  при  $\epsilon = 0.8\%$ ). Эффективность второй композиции при  $\epsilon = 0.4\%$  даже повысилась до  $\gamma = 31.7$ , но с увеличением степени деформации до  $0.8\%$   $\gamma$  также упала до 4.2.

Вместе с тем механохимический эффект благоприятствует действию составов с СД № 4, 6, 8 и особенно с № 9 (табл. 2).

Для состава с СД № 9 кратность увеличения  $\gamma$  при  $\epsilon = 0.4$  составляет 2.1, а при  $\epsilon = 0.8$  она равна 7.6.

Эффективность защиты от наводороживания исследовали в 1 М НСl на образцах стали 45 ( $d = 15$  мм,  $h = 14$  мм),  $C_{\text{Ин}} = 2$  г/л (капролактam + СД):  $C_{\text{СД}} = 8\%$  (табл. 3).

Как видно из табл. 2, синергизм добавки № 9 с увеличением степени деформации стали от 0 до  $0.8\%$  усиливается по результирующему коэффициенту торможения  $\gamma$  в 241 раз. Это может быть связано с механохимическим повышением хемосорбируемости синергетической смеси (капролактam + СД № 9), а также с увеличением стойкости образуемых металлохелатных комплексов, которая обуславливает стабильность изолирующей металлохелатной пленки и ее высокую адгезию к металлу. В результате  $\gamma$  резко возрастает (до 748).

Исследования, проведенные на недеформированной ( $\epsilon = 0$ ) стали 45 ( $d = 15$  мм,  $h = 14$  мм) в 1 М НСl, показали (табл. 3), что синергизм противокоррозионного действия проявляют две добавки: № 8 ( $\gamma_m$  возрастает в 3.9 раза) и № 7 ( $\gamma_m$  увеличивается в 1.3 раза), а синергизм в подавлении наводороживания – СД № 9 ( $\beta$  возрастает в 2 раза) и № 8 ( $\gamma_m$  увеличивается в 6.7 раза). Лучшей по всем показателям была СД № 8 (с R-фенилтиомочевинным остатком).

Прогнозные расчеты санитарно-гигиенической оценки отражены в табл. 4 для СД № 9 (в сравнении с пиридином – Ру) [17].

Как следует из табл. 4, СД № 9 относится к умеренно опасным и биохимически разлагаемым продуктам (БПК/ХПК > 50%). Согласно [6] композиция на основе капролактама, содержащая 20% СД (в том числе поверхностно-активных веществ), относится по величине ЛД<sub>50</sub> (для белых мышей) к 4-му классу опасности (малотоксичное

**Таблица 2.** Влияние  $\epsilon$  стали 05кп на ингибирующую способность синергетических композиций (капролактam + СД) в суммарной концентрации 1 г/л (для СД в композиции – 8 мас. %) в 1 М НСl

СД	$\epsilon$ , %	Кратность увеличения $\gamma$ по сравнению с капролактamом				
		по $\gamma_c$	по $\gamma_x$	по $\gamma$	по $\gamma_3$	по $\gamma_4$
4	0.0	1.8	1.7	3.1	1.7	1.0
	0.8	1.8	56.0	95.8	8.2	1.7
6	0.0	1.9	1.1	1.9	1.0	1.0
	0.8	1.6	8.0	6.0	3.1	1.1
8	0.0	1.1	5.3	5.8	2.2	1.8
	0.4	1.0	0.4	0.4	0.8	0.6
9	0.8	3.2	31.5	98.6	8.2	2.6
	0.0	3.1	1.0	3.1	1.1	1.0
	0.4	1.2	8.0	9.3	3.3	1.9
	0.8	5.6	139.5	748.0	20.1	3.3

**Таблица 3.** Эффективность защиты стали 45 ( $\epsilon = 0$ ) в 1 М НСl (гравиволнометрия),  $C_{\text{Ин}}$  (капролактam + СД) = 2 г/л,  $C_{\text{СД}} = 8\%$

$\gamma$	СД						Капролактam (без СД)
	4	5	6	7	8	9	
$\gamma_m$	4.5	4.5	6.3	11.6	33.8	2.9	8.8
$\gamma_n$	4.4	4.5	6.2	11.5	33.8	3.0	8.7
$\beta$	3.4	2.9	8.3	5.9	55.0	15.5	8.2

**Таблица 4.** Сравнительная прогнозная оценка санитарно-гигиенических свойств ингибиторов

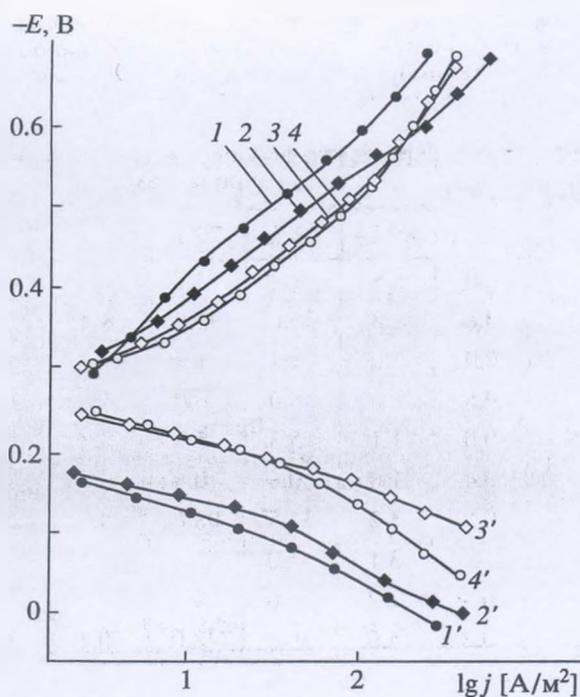
СД	ОБУВ <sub>рз</sub>	ХПК	БПК/ХПК, %
№ 9	4.8	2.5	68.9
Пиридин	4.6	2.4	60.5

Примечания. 1. ОБУВ<sub>рз</sub> – ориентировочный безопасный уровень воздействия вещества на воздух рабочей зоны (ПДК<sub>рз</sub> для пиридина = 5.0).

2. ХПК и БПК – химическое и биохимическое потребление кислорода, мг O<sub>2</sub>/мг вещества.

3. БПК/ХПК – показатель возможного биохимического разложения.

соединение) по ГОСТ 12.1.005-76. Исследованные нами композиции на основе капролактама с СД (5–8%) еще меньшей токсичности сохраняют тот же класс опасности состава в целом. Однако целевые свойства некоторых композиций заметно выше, чем у описанного состава [6], особенно в ингибировании коррозии под напряжением и



Поляризационные катодные (1–4) и анодные (1'–4') кривые стали 05кп в 1 М НСl: 1, 1' с СД № 9 при  $\epsilon = 0.8\%$ ; 2, 2' – с СД № 9 при  $\epsilon = 0.4\%$ ; 3, 3' – без Ин при  $\epsilon = 0.4\%$ ; 4, 4' – без Ин при  $\epsilon = 0.8\%$ .

при повышенной температуре, в частности при кислотном травлении стали.

### ВЫВОДЫ

1. Разработаны эффективные, удовлетворяющие санитарно-гигиеническим требованиям, ингибирующие композиции на основе многотоннажного отхода первой дистилляции цеха регенерации  $\epsilon$ -капролактама. Синергетическими добавками (СД) служат производные “Рамрода”, получаемые посредством реакций нуклеофильного замещения.

2. В зависимости от степени деформации металла ( $\epsilon$ ) частные ингибиторные эффекты некоторых композиций в 1 М НСl имеют максимум. Максимальный синергизм действия (на стали 05кп при  $\epsilon = 0.8\%$ ) проявила добавка № 9 (с R- $\alpha$ -пиколином), образующая на металле стабильные металлохелатные пленки с высокой адгезией.

3. При введении добавки СД № 7 композиция эффективно защищает сталь 45 ( $\epsilon = 0$ ) в 1 М НСl от коррозии ( $\gamma_m = 11.5$ ); с СД № 9 – от наводороживания ( $\beta = 16.5$ ), а СД № 8 – от того и другого ( $\gamma_m = 33.8$ ;  $\beta = 55.0$ ).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Старчак В.Г., Иоселиани Э.Г., Косухина Л.Д. и др. // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 6. С. 1006.
2. Старчак В.Г., Косухина Л.Д., Анищенко В.А. // Экология промышленного региона. Донецк: СНИО Украины, 1993. С. 93.
3. Старчак В.Г., Анищенко В.А., Кузина Н.А. и др. // Экология химических производств. Северодонецк: Физинтер, 1994. С. 242.
4. Зелинская В.В., Роман Е.В., Костюк С.Н. и др. // Теория и практика защиты металлов от коррозии. Самара: СНИО России, 1991. С. 79.
5. Моисеева Л.С., Терешина Р.М., Афендик К.С. // Там же. С. 178.
6. ТУ 578 КЛ001-01-90. Ингибитор кислотной коррозии.
7. Старчак В.Г., Анищенко В.А., Демченко А.М. // Экологии и ресурсосбережение. 1994. № 5-6. С. 66.
8. Кузина Н.А., Саенко Н.В., Багин В.К. // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов. Донецк: Донецк. гос. техн. ун-т, 1995. С. 38.
9. Старчак В.Г., Замай Ж.В., Курмакова И.Н. и др. // Экология. Охрана природы. Разд. Экология. Чернигов: Черниг. гос. пед. ин-т, 1996. С. 98.
10. Старчак В.Г., Кузина Н.А., Багин В.К. и др. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 6. С. 640.
11. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии. Л.: Химия, 1986. 144 с.
12. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. Киев: Техника, 1981. 183 с.
13. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1971. Т. 7. С. 5.
14. Шаповалов В.М., Трофименко В.В. Флокены и контроль водорода в стали. М.: Металлургия, 1987. 160 с.
15. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
16. Временный классификатор токсичных промоторов и метод рекомендаций по определению класса токсичности промоторов. М.: Изд-во Минздрава СССР, 1987. 25 с.
17. Беспятов Г.П., Кротов Ю.А. ПДК химических веществ в окружающей среде. Л.: Химия, 1985. 538 с.
18. Базовые нормативы платы за загрязнение окружающей среды Украины. № 46, 14.05.93. Киев: Изд-во Минюст Украины, 1993.
19. Мелентьева Г.А., Антонова Л.А. Фармацевтическая химия. М.: Медицина, 1985. 480 с.
20. Гутман Э.М. Механохимия металлов и защита от коррозии. М.: Металлургия, 1974. 230 с.