

Вважається за доцільне створення в регіонах відповідних лабораторій чи центрів (або делегування повноважень вже діючим), які б займалися координацією науково-організаційної роботи з питань збирання, переробки відходів та взаємодії з відповідними галузевими та академічними інститутами.

Має сенс задіяти фінансові можливості місцевих адміністрацій, регіональних підрозділів екологічної безпеки, підприємств. Потрібен і елемент госпрозрахунку, коли певний вид послуг підприємства будуть оплачувати

Список літератури

- 1 Лебедь Н.И., Бент О.И. Необходимость создания каталога промышленных отходов в Украине // Экотехнологии и ресурсосбережение. 1995. № 3. С. 65-68.
- 2 Горлицкий Б.А., Четвериков В.В., Дробышев Ю.П. Информационно-аналитическая система «Отходы» // Экотехнологии и ресурсосбережение. 1995 № 3. С. 61-65.

Надійшла до редакції 12.11 97

Regional Aspects of Collection, Utilization and Processing of Industrial Waste Products

Butko M.P.¹, Saranin O.L.²

¹ Chernihiv Region State Administration

² Economy Department of Chernihiv Region State Administration

State of collection, utilization and processing of industrial waste products in Chernihiv region was studied. Consequences of toxic materials influence on the surroundings were shown. Ecological danger and resource value of the galvanic waste water were investigated. It is proposed to examine the problem of waste products in complex on the base of technical, ecological and economic analysis.

Key words: industrial waste, ecological danger, resource value

Received November 12, 1997

УДК 502.7:547.1+620.197.3

Выбор синергистов в противокоррозионные композиции на основе отхода производства ε-капролактама

Вчений секретар Видавництва Курмакова І.Н. *Л.Т. Шибрицька* *Васильченко Т.С.*

Чернігівський технологічний інститут

Исучена возможность создания синергетических композиций на основе кубового отхода первой дистилляции регенерации ε-капролактама. Выбор синергистов произведен на основании комплексного исследования противокоррозионной активности и кинетики адсорбции некоторых производных тиазола, бензтиазола и тиомочевины. Показано, что синергизм действия в композициях проявляют производные тиазола, содержащие в качестве заместителя гидразин азепиния.

Ключевые слова. ингибитор, ε-капролактама, тиазол бензтиазола, тиомочевины

Вивчено можливість створення синергетичних композицій на основі кубового відходу першої дистилляції регенерації ε-капролактаму. Вибір синергістів здійснений на основі комплексного дослідження протикорозійної активності та кінетики адсорбції деяких похідних тиазолу бензтиазолу та тиосечовини. Встановлено, що синергізм дії в композиціях проявляють похідні тиазолу, які містять в якості замісника гідразин азепінію.

Ключові слова. інгібітор, ε-капролактама, тиазол бензтиазолу тиосечовини

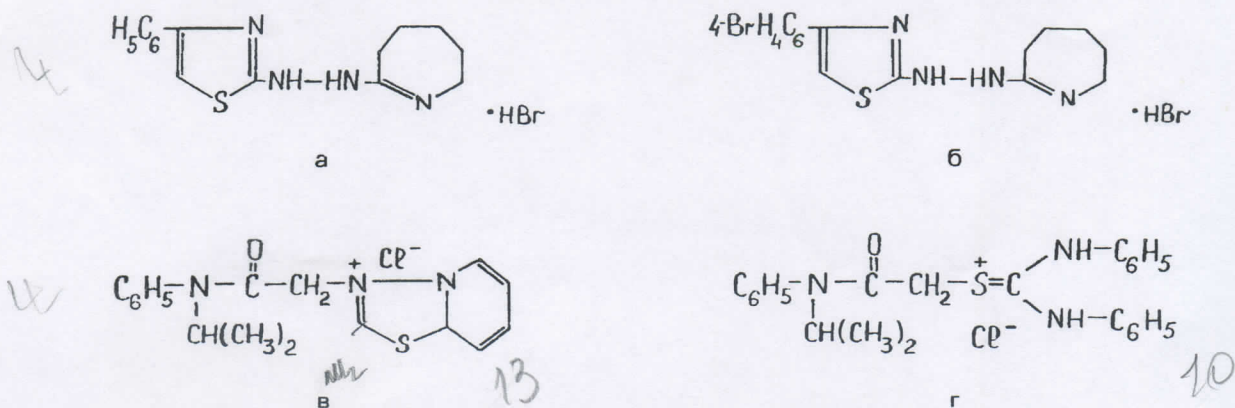


Рис 1 Ингибиторы СА (а), САБ (б), РСБ (в), РС (г) с М г/моль: а – 367.0; б – 446.0; в – 361.5; г – 439.5.

Органические соединения, содержащие серу, как правило, проявляют высокие защитные свойства и входят в состав ингибирующих композиций в качестве синергетических добавок [1–3]. Наиболее изученными в качестве ингибиторов являются тиомочевина, тиосемикарбазид, тиофен, тиоспирты [4–10].

Цель данной работы – изучение защитных свойств производных тиазола, бензотиазола и тиомочевины для выбора эффективных синергистов в противокоррозионные композиции на основе отхода производства ϵ -капролактама (К).

Состав и строение веществ (рис.1) доказаны на основе спектров ПМР (спектрометр Bruker WP-200, $f = 200$ МГц), а данные элементного анализа соответствуют расчетным

Вещества СА и САБ предоставлены для исследования К.Г. Назаренко, а РС и РСБ получены Ж.В. Замай в результате химической модификации некондиционного пестница Рамрод.

Ингибирующее действие веществ изучали электрохимическим методом (потенциостат П-5848) при 293 и 313 К в среде НСl концентрацией 0.1 моль/л. Противокоррозионную активность оценивали по комплексной системе, согласно которой с помощью стандартных методик [11, 12] рассчитывали коэффициенты торможения электрохимической коррозии γ_c и ее парциальных процессов γ_k , γ_a , химической коррозии γ_x , результирующий γ и вклад в него кинетических γ_1 , γ_2 , блокировочного γ_3 , энергетического γ_4 эффектов.

Таблица 1 Кинетические параметры сопряженных электродных процессов стали 45 в растворе НСl концентрацией 0.1 моль/л ($c_{\text{HCl}} = 1.5$ ммоль/л)

Ингибитор	I, А/м ²		a_k		a_n		- ϕ_c , В		$\Delta\psi$, В	
	293 К	313 К	293 К	313 К	293 К	313 К	293 К	313 К	293 К	313 К
Без Ин	0.50	1.99	1.00	0.92	0.55	0.49	0.30	0.31	–	–
СА	0.17	0.30	1.25	1.18	0.64	0.62	0.26	0.24	0.20	0.32
САБ	0.63	0.42	1.35	1.16	0.67	0.61	0.26	0.25	0.20	0.27
РС	0.63	1.20	1.34	1.08	0.68	0.55	0.24	0.28	0.30	0.15
РСБ	0.74	0.28	1.32	1.19	0.68	0.63	0.24	0.25	0.30	0.27

Примечание. Для всех веществ $v_k = 0.22$, для НСl – 0.18; $v_n = 0.06$.

Таблица 2. Противокоррозионная активность ингибиторов

Коэффициент	СА		САБ		РС		РСБ	
	293 К	313 К	293 К	313 К	293 К	313 К	293 К	313 К
γ_c	3.0	6.8	7.9	4.8	7.9	1.7	6.8	7.2
γ_k	3.8	5.5	12.0	4.6	10.0	2.0	7.9	6.5
γ_a	14.5	85.1	30.2	37.2	58.9	5.9	58.9	53.7
γ_x	15.5	58.9	31.6	36.3	60.3	5.0	60.3	44.7
γ	46.5	398.0	251.1	173.9	478.4	8.3	407.3	323.4
γ_1	2.8	5.0	4.0	4.3	5.0	2.0	5.0	4.6
γ_2	0.9	1.5	1.8	1.3	1.6	0.8	1.4	1.7
γ_3	4.8	5.6	8.8	4.9	7.7	2.0	7.4	6.1
γ_4	4.0	9.3	4.0	6.6	7.9	2.8	7.9	6.6
$\beta_3 \cdot 10^{-6}$	4.7	3.7	9.5	2.3	18.2	0.3	18.2	2.8
$\beta_{\text{кп}} \cdot 10^{-6}$	1.5	0.6	1.2	0.5	2.3	0.2	2.7	0.4

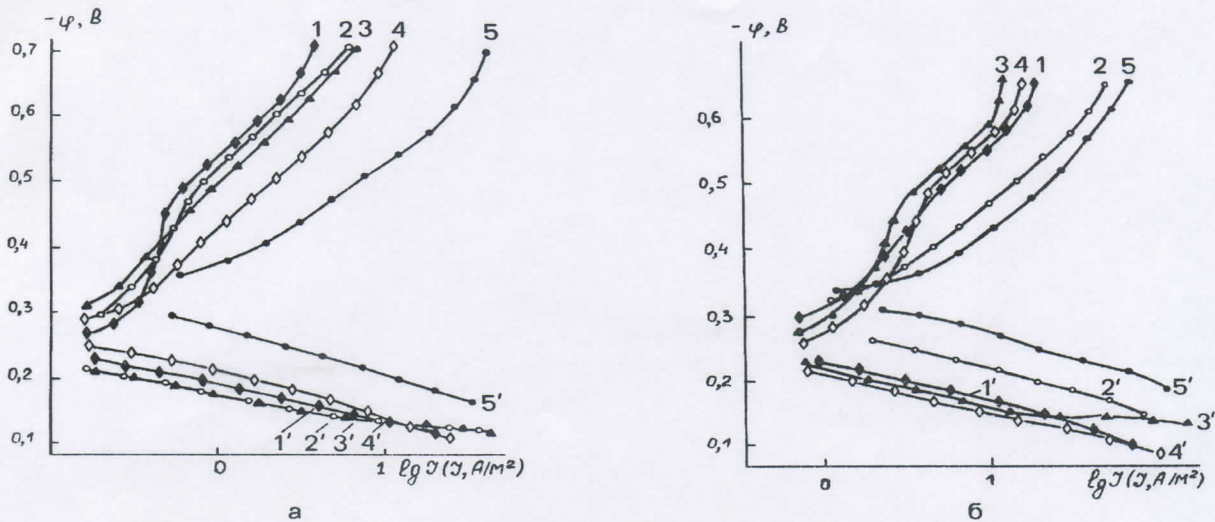


Рис.2. Поляризационные катодные (1-5) и анодные (1'-5') кривые стали 45 в растворе HCl концентрации 0.1 моль/л при 293 К (а) и 313 К (б) с добавками: 1 1' - САБ; 2, 2' - РС; 3, 3' - РСБ; 4, 4' - СА; 5, 5' - без ингибитора.

Определяли также степень катодно-ингибиторной β_a и катодной $\beta_{кат}$ защиты. Кинетику адсорбции ингибиторов оценивали по спаду катодного тока [3]. Данные обрабатывали по программе (GW BASIC), рассчитывали коэффициенты корреляции r и уравнения регрессии.

Синергизм действия в композициях, содержащих 92 % К и 8 % исследуемого вещества, при концентрации 1 г/л оценивали по данным гравиметрического метода, вычисляя коэффициент синергизма [13].

$$\gamma_{син} = \gamma_K / (\gamma_{сд} + \gamma_{от} - 1),$$

где $\gamma_K, \gamma_{сд}, \gamma_{от}$ коэффициенты торможения коррозии композицией, синергетической добавкой и отходом.

Полученные экспериментальные данные представлены в табл 1-3 и на рис.2

Таблица 3. Результаты линейного регрессионного анализа экспериментальных данных по кинетике адсорбции ингибиторов

Ингибитор	Коэффициент корреляции	Уравнение регрессии	Механизм
СА	0.98	$\Delta i = 0.670 \lg \tau - 0.205$	б.р.н.п.
	0.95	$\lg \gamma = 0.210 \lg \tau - 0.098$	э.р.н.п.
САБ	0.91	$\Delta i = 1.526 \lg \tau + 0.461$	б.р.н.п.
	0.94	$\lg \beta = 0.149 \lg \tau + 0.024$	э.р.н.п.
РС	0.91	$\Delta i = 0.480 \lg \tau - 0.247$	б.р.н.п.
	0.89	$\lg \gamma = 0.056 \lg \tau + 0.179$	э.р.н.п.
РСБ	1.00	$\Delta i = 0.559 \lg \tau - 0.055$	б.р.н.п.
	0.98	$\lg \gamma = 0.209 \lg \tau - 0.062$	э.р.н.п.

Примечание. Механизм б.р.н.п. (э.р.н.п.) - блокировочный (энергетический) на равномерно-неоднородной поверхности.

При введении ингибиторов в растворе HCl концентрацией 0.1 моль/л потенциал коррозии сдвигается в положительную область на

0.040-0.065 В, что свидетельствует о преимущественном торможении анодного растворения металла вблизи потенциала свободной коррозии φ_c , особенно для РС и РСБ. Электрохимические параметры сопряженных электродных процессов коррелируют с коэффициентами ингибирования с добавкой ингибиторов тафелевы константы a_k и a_a возрастают на 0.11-0.35 В при 293 К и на 0.06-0.28 В при 313 К.

Исследованные вещества ингибиторы смешанного типа, однако анодный процесс тормозится ими в большей мере. Коэффициент торможения химической коррозии в несколько раз (5-10) выше, чем электрохимическая. При 293 К максимальные свойства по $\gamma_c, \gamma_a, \gamma_x, \gamma, \gamma_1, \gamma_3, \gamma_4$ проявляет вещество РС, однако с ростом температуры все коэффициенты торможения снижаются (в 25-10 раз). Для РСБ наблюдается незначительное снижение коэффициентов торможения (в 1.1-1.2 раза) с повышением температуры. Для СА все γ возрастают при увеличении температуры, максимальное увеличение наблюдается для результирующего коэффициента торможения (в 8.5 раз).

Неоднозначно влияет повышение температуры на защитные свойства САБ: $\gamma_a, \gamma_x, \gamma_1, \gamma_4$ возрастают а остальные коэффициенты торможения снижаются, но незначительно (1.4-1.6 раз). Для всех ингибиторов с ростом температуры снижаются β_a и $\beta_{кат}$, а соотношение $\beta_a > \beta_{кат}$ сохраняется.

Значения γ_3 и γ_4 соизмеримы для всех веществ, что согласуется с данными изучения кинетики адсорбции (см. табл.3). С достаточно высокими значениями коэффициентов корреляции получены регрессионные линейные

6. Багин В.К. Оптимизация эколого-коррозионной ситуации путем утилизации отходов ЧПО "Химволокно" Автореф. дис. канд. техн. наук. — Чернигов, 1995. 144 с.
7. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М. Химия, 1977 — 352 с.
8. Колотыркин Я.М. Успехи и задачи развития теории коррозии // Защита металлов. 1980. — Т 16, № 6. С. 660–662.
9. Фрейман Л.Н., Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. — Л. Химия, 1972. 240 с.
10. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Папасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. Киев Техника, 1981 183 с.
11. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии. Л. Химия, 1986. 144 с.
12. Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов / Под ред. Я.М.Колотыркина. М. Металлургия, 1986. 80 с.
13. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. Растворение железа, хрома и их сплавов в серной кислоте по химическому механизму // Защита металлов. 1965. Т 1, № 4 С. 7–12.
14. Старчак В.Г. Комплексная система контроля и оценки эффективности защиты конструкционных сталей от коррозионно-механических разрушений в наводороживающих средах. — Чернигов ВСНТО, 1983. 69 с.
15. Старчак В.Г. О частных эффектах ингибирования сероводородной коррозии стали // Защита металлов. — 1992. Т 28, № 3. — С. 509–512.
16. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М. Мир, 1976. 571 с.
17. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. — Л. Химия, 1985. 528 с.
18. Временный классификатор токсичных промотходов и метод определения класса токсичности промотходов. М. Минздрав, 1987 25 с.
19. Базові нормативи плати за забруднення навколишнього середовища України М-вом юстиції України 19.05.93, № 46. Київ, 1993.
20. Граник В.Г. Влияние величины цикла на свойства и реакционную способность циклических систем // Успехи химии. 1982 Т 21, № 2. С. 207–238.
21. Пожарский А.Ф. Тенденции и проблемы развития химии гетероциклов // Химия гетероциклических соединений. 1989. — № 1 С. 3–23.
22. Hansh C., Leo A. Correlation analysis chemistry and biology — New York J Willey, 1981 — 339 p.

Надійшла до редакції 10.08.96

Inhibitor Production on the Second Raw Materials

Starchak V.G., Kurmakowa I.M., Kuzina N.A.

Chernigov Technological Institute

Results of investigations of the anticorrosion materials on the base of bottoms of the first distillation of the e-caprolactam regeneration plant have been considered from the technological, ecological and kinetic point of view. A prescription of inhibitor compositions has been worked out, and physical and chemical bases of the choice of synergetic addition for the protection compounds of multifunctional purpose have been considered. Maximum of the protection efficiency is reached owing to use of imidazoazepine (N-heterocycles, n=3) in the composition on the base of e-caprolactam.

Key words: anticorrosion materials, inhibitor composition, synergetic addition, second row materials.

Received August 10, 1996

зависимости в координатах Δi $f(\lg \tau)$ и $\lg \gamma$ $f(\lg \tau)$, что свидетельствует о блокировочном и одновременно энергетическом действии ингибиторов на равномерно-неоднородной поверхности

Исследование всех веществ в качестве синергетических добавок в композицию на основе отхода К показало, что синергизм действия характерен только для веществ СА и САБ (табл.4)

Таблица 4. Оценка синергетического действия ингибиторов в композициях на основе К ($\gamma_{отх}$ 9.6)

Ингибитор	$\gamma_{ед}$	$\gamma_{к}$	$\gamma_{син}$
РС	6.4	5.8	0.4
РСБ	6.8	15.4	1.0
СА	19.4	32.2	1.2
САБ	21.7	48.1	1.6

Синергизм действия защитных композиций связан не только с особенностями добавки, но и с химической структурой основного компонента – отхода производства ϵ -капролактама, содержащего амидные группы, где атомы С, N и O имеют sp^2 -гибридизацию [14–15], поэтому при ингибировании возможно С-, N-, S- и O-протонирование.

Синергизм действия защитных составов усиливается за счет того, что система с протонированным кислородом более устойчивая благодаря резонансной стабилизации [15]

Кроме этого, известную роль играют и олигомеры, входящие в состав К, которые усиливают поверхностное комплексообразование за счет реакций нуклеофильного замещения лигандов, блокировки анодных участков поверхности с участием процессов химической и электрохимической полимеризации [16]

Таким образом, исследованные производные тиазола, бензотиазола и тиомочевины проявляют высокие защитные свойства в HCl концентрацией 0.1 моль/л, неоднозначно изменяющиеся с ростом температуры. Ингибирующее действие исследованных соединений связано с их энергетическим и блокировочным действием. Синергизм в композициях с отходом производства ϵ -капролактама проявляют производные тиазола, содержащиеся в качестве заместителя гидразин азепиния

Список литературы

1. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М. Химия, 1977. 352 с.
2. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. Киев. Техника, 1981. 181 с.
3. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии. Л. Химия, 1986. – 144 с.
4. Влияние структуры на ингибиторные свойства производных 2-меркаптобензимидазола / В.Г. Старчак, А.Н. Красовский, В.Г. Ушаков и др. // Защита металлов. 1995. Т. 31, № 1 – С. 67–70.
5. Старчак В.Г., Красовский А.Н., Анищенко В.И. Противокоррозионная активность некоторых производных 2-меркаптобензимидазола // Там же. 1994. Т. 30, № 4. С. 405–409.
6. Ледовских В.М. О целенаправленной разработке гетерополифункциональных ингибиторов кислотной коррозии // Там же. – 1983. Т. 19, № 2. С. 290–293.
7. О действии производных бензотиазола как ингибиторов кислотной коррозии Ст.3 в соляной кислоте / Г.Л. Маковой, В.Г. Ушаков, В.Р. Королева и др. // Там же. 1987. Т. 23, № 1. С. 142–146.
8. Короленко В.П., Повстяной М.В., Ереско В.П. Бициклические мочевины и их тиоаналоги – ингибиторы кислотной коррозии // Там же. 1987. Т. 23, № 1. – С. 147–148.
9. Волошин В.Ф., Голосова О.П., Красовский В.А. О связи между ингибирующим действием производных 2-аминотиазола и их строением // Там же. 1986. Т. 22, № 2. С. 283–284.
10. Масиас А., Мартин А., Белецкая И.П. Влияние ацилтиомочевин на коррозионное поведение Ст. 3 в 1 М растворе HCl // Там же. 1990. Т. 26, № 4. С. 572–576.
11. Старчак В.Г. Комплексная система контроля и оценки эффективности защиты конструкционных сталей от коррозионно-механических разрушений в наводороживающих средах. – Чернигов. ВСНТО, 1983. 69 с.
12. О частных эффектах ингибирования кислотной коррозии стали / В.Г. Старчак, Н.А. Кузина, В.К. Багин и др. // Защита металлов. 1995. Т. 31, № 6. С. 640–642.
13. Погребова И.С. Механизм действия комбинации ингибиторов коррозии на основе смесей органических соединений и ионов металлов // Укр. хим. журн. 1982. Т. 48, № 12. С. 1275–1280.
14. Химический энциклопедический словарь / Под ред. И.Л. Кнунянца. – М. Сов. энцикл., 1983.
15. Физер Л., Физер М. Органическая химия. М. Химия, 1969. 626 с.
16. Manuel M., Baizer Organic electrochemistry. New-York, 1973. 731 p.

Поступила в редакцию 30.03.97