

4. Пилогина Л.Г., Куликова Е.К., Леонтьева Т.В. Влияние компостов на основе гидролизованного лигнина на агрохимические свойства почвы и рост сеянцев сосны, ели // Проблемы комплекс. исполыз. древесины. — Петрозаводск, 1981 — С 153—167
5. Chanyasok V, Kubota H. Carbon/organic nitrogen ration in water extract as measure of composting degradation // J Ferment Technol. — 1981 — Vol. 5, № 3. — P.215—219.
6. Методические указания по оценке степени опасности загрязнения почвы химическими веществами. — М. Минздрав СССР, 1987 25 с.
7. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах. — М. Минздрав СССР, 1986. — 80 с.
8. Барсуков П.А. Последствия применения удобрений для окружающей среды (в условиях таежной зоны Западной Сибири) // Сиб. эколог журн. — 1995 — Т 2, № 1 — С. 73—87

Поступила в редакцию 22.07.96

## Hydrolysis Industry Wastes as a Reserve for Fertility Resources Reproduction

*Suturin A.N.<sup>1</sup>, Kulikova N.N.<sup>1</sup>, Paradina L.F.<sup>1</sup>,  
Verkhovina A.I.<sup>1</sup>, Antonenko A.M.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Limnological Institute of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

<sup>2</sup> Institute of Geography of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

Composition and agrochemical properties of main wastes of hydrolysis and yeast production have been investigated. The way of their utilization by manufacturing of ecological pure organic and mineral composts has been proposed. Sanitary, ecological and toxicological evaluations of

these fertilizers are given. A positive influence of these composts on soil fertility, plant development and productivity was demonstrated by field works. The increasing of nitrates and heavy metals content in soil-plant chain was not observed

Received July 22, 1996

УДК 502.7:547 1+620.197.3

## Противокоррозионные материалы на вторичном сырье

*Старчак В.Г., Замай Ж.В., Курмакова И.Н., Анищенко В.А.*

*Черниговский технологический институт*

Показаны возможности экотехнологии и ресурсосбережения при использовании вторичного сырья объединения "Сельхозхимия" для получения противокоррозионных материалов. На основе пестицида "Рамрод" с помощью реакций нуклеофильного замещения подвижного атома хлора в молекуле  $\alpha$ -хлор-N-изопропилацетанилида получен хлорид  $\alpha$ -(4-стирилпиридин-1-ил)-N-изопропилацетанилида, проявивший себя как эффективный ингибитор кислотной коррозии, отвечающий, согласно прогнозным расчетам, санитарно-гигиеническим требованиям. Он используется как синергетическая добавка в композиции на основе отходов производства капролактама.

Показано можливість екотехнології та ресурсозбереження при використанні вторинної сировини об'єднання "Сільгоспхімія" для одержання протикорозійних матеріалів. На основі пестициду "Рамрод" за допомогою реакцій нуклеофільного заміщення рухомого атома хлору у молекулі  $\alpha$ -хлор-N-ізопропілацетаніліду одержано хлорид  $\alpha$ -(4-стирилпіридин-1-іл)-N-ізопропілацетаніліду який проявив себе як ефективний інгібітор кислотної корозії, що відповідає, згідно прогнозним розрахункам, санітарно-гігієнічним вимогам. Він використовується як синергетична добавка до композицій на основі відходів виробництва капролактаму.

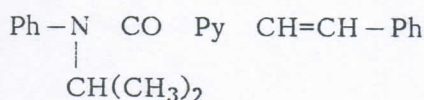
Разработка возможных способов утилизации накопленных на складах объединения "Сельхозхимия" многотоннажных отходов — пришедших в негодность и запрещенных к применению пестицидов — одна из важнейших проблем экотехнологии и ресурсосбережения на химических предприятиях, изготавливающих противокоррозионные материалы на дорогом и дефицитном сырье.

Цель работы комплексное исследование противокоррозионной активности хлорида  $\alpha$ -(4-стирилпиридин-1-ил)-N-изопропилацетанилида (Е), полученного на основе "Рамрода" (Р) изучение синергизма действия Е в сочетании с кубовым отходом первой дистилляции цеха регенерации  $\epsilon$ -капролактама и прогнозный расчет санитарно-гигиенических характеристик Е

Ранее была показана перспективность использования Р и его производных (полученных с помощью реакций нуклеофильного замещения подвижного атома хлора в молекуле  $\alpha$ -хлор-N-изопропилацетанилида гетерильными, арильными и другими радикалами) для защиты стали от коррозии при различных рН [1-4]. Большой научный и практический интерес представляют исследования по разработке эффективных ингибирующих композиций многофункционального действия на основе промышленных отходов (например, капролактама (К) с синергетическими добавками), зарекомендовавших себя как эффективные ингибиторы серно- и солянокислотного травления [5-9].

При выборе композиций на основе К и производных Р учитывались известные литературные данные по защитным свойствам производных анилина и пиридиниевых соединений [10-16] и санитарно-токсикологические характеристики (в частности, возможность биохимического распада, ориентировочный безопасный уровень воздействия химического вещества на воздух рабочей зоны (ОБУВ<sub>р.з.</sub>), атмосферный воздух, ориентировочные допустимые уровни веществ в воде, ХПК, БПК и др.)

Совместно с канд. хим. наук Демченко А.М. синтезировано вещество Е



Его состав и строение были доказаны на основе спектров ПМР (СФ Bruker WP-200,  $f = 200$  МГц), данные элементного анализа соответствовали расчетным. Противокоррозионная активность ингибитора (Ин) характеризуется по комплексной системе и стандартным методикам [1, 3, 5, 7-9, 17] коэффициентами торможения электрохимической  $\gamma_c$ , катодной  $\gamma_k$  и анодной  $\gamma_a$  реакций коррозии, химической коррозии  $\gamma_x$  и вкладами частных эффектов ингибирования в результирующий коэффициент  $\gamma = \gamma_c \times \gamma_x$ , кинетических (активационных)  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , блокировочного (экранирующего)  $\gamma_3$  и энергетического (двойно-

Таблица 1. Коэффициенты ингибирования стали 45 в растворе HCl концентрацией 0.1 моль/л, T = 293 K

Ин	$c_{\text{Ин}}, \text{ г/л}$	$\gamma_c$	$\gamma_k$	$\gamma_x$	$\gamma$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\gamma_4$
К	1.0	3.4	3.2	57.7	196.3	14.3	1.9	3.8	1.9
Е	0.5	8.9	8.3	212.1	1887.9	17.6	2.8	20.2	1.9
	1.0	7.1	5.6	219.1	1555.6	18.2	2.7	11.7	2.7
	2.0	5.1	5.6	183.1	933.8	14.4	2.4	19.3	1.4
К + Е (1:1)	2.0	8.9	7.9	214.6	1910.4	17.9	3.4	16.5	1.9

Таблица 2. Коэффициенты ингибирования стали 20 в растворе HCl концентрацией 0.1 моль/л, T = 293 K,  $c_{\text{К+Е}} = 2 \text{ г/л}$

$c_E, \%$	$\gamma_c$	$\gamma_k$	$\gamma_x$	$\gamma$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\gamma_4$
5	10.0	6.3	50.0	500.0	6.2	2.8	10.4	2.5
25	8.7	5.5	25.0	217.5	5.3	2.5	7.5	2.2
50	7.3	5.0	25.0	182.5	4.6	2.4	6.7	2.2

Таблица 3. Коэффициенты ингибирования стали 45 Ин К + Е,  $c_E = 5 \%$  ( $c_{\text{Ин}} = 1 \text{ г/л}$ )

T, K	$\gamma_c$	$\gamma_k$	$\gamma_x$	$\gamma$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\gamma_4$
293	9.1	7.1	50.0	455.0	6.2	3.2	9.2	2.5
313	11.5	11.2	307.7	3538.6	11.4	1.9	25.9	6.3
333	117.1	62.3	6280.0	735388.0	20.9	6.4	695.9	7.9

слойного)  $\gamma_4$  [14, 15, 17] (гравиволунометрия  $\phi, i$  — кривые-потенциостаты П-5827 М и П-5848) Стандартная ошибка  $t = 2.75$  с вероятностью 0.95 при числе измерений  $n = 6$  не превышает 5–10 % [18]

Экологические, санитарно-гигиенические прогнозные исследования и расчеты проведены по стандартным методикам [19–23]

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1–3 и на рис. 1–3. Как видно из табл. 1, 2 и рис. 1, 2, добавка Е в композиции на основе К обладает синергизмом действия.

По сравнению с К эффективность ингибирования возрастает практически по всем показателям по  $\gamma_c$  в 2.6, по  $\gamma_4$  в 2.5, по  $\gamma$  в 9.7 раз; по частным коэффициентам ингибирования по  $\gamma_1$  в 1.3,  $\gamma_2$  — в 1.8, по блокировочному эффекту — в 4.3 раза.

Изученная концентрационная зависимость  $\gamma = f(c)$  (см. табл. 1, 2) показала, что оптимальная  $c_E = 5\%$ . Для этой концентрации исследована противокоррозионная активность ингибирующей композиции К + Е температурно-кинетическим методом при разных температурах (см. табл. 3)

Данные табл. 3 свидетельствуют о хемосорбционном механизме действия Ин. Синергизм добавки Е, очевидно, связан с наличием кратной связи в молекуле Ин, активированной электрофильной карбонильной группой, оттягивающей на себя электроны и придающей ей свойства  $\pi$ -акцептора. В результате происходит образование полициклических металлохе-

латов за счет образования  $\pi$ -комплексов. Перенос электронной плотности из d-подуровней атомов Fe на лиганд приводит к образованию  $\pi$ -дативных связей, более стабильных, нежели

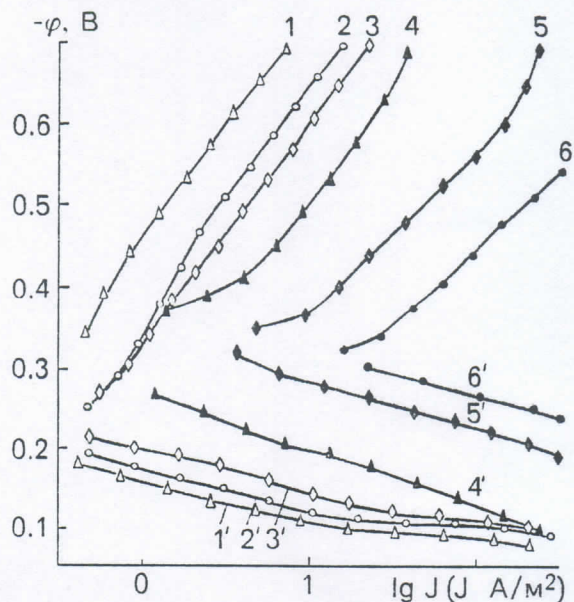


Рис. 2. Поляризационные катодные (1–6) и анодные (1–6) кривые стали 45 в растворе HCl концентрацией 0.1 моль/л с К + Е (1 г/л),  $c_E = 5\%$ : 1 1–3, 3' — с Ин; 4, 4' — без Ин; 1 1' и 4, 4' — 293 К; 3, 3' и 5, 5' — 313 К; 2, 2' и 6, 6' — 333 К.

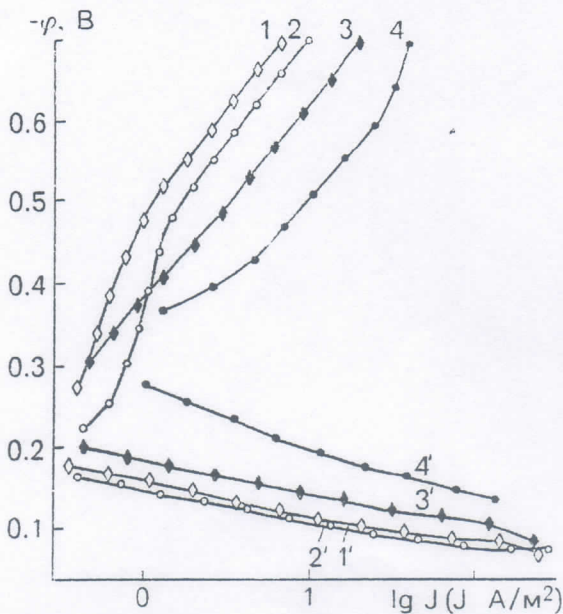


Рис. 1. Поляризационные катодные (1–4) и анодные (1–4) кривые стали 45 в растворе HCl концентрацией 0.1 моль/л: 1 1 — К + Е (1 г/л); 2, 2' — Е, 1 г/л; 3, 3' — К, 1 г/л; 4, 4' — без Ин.

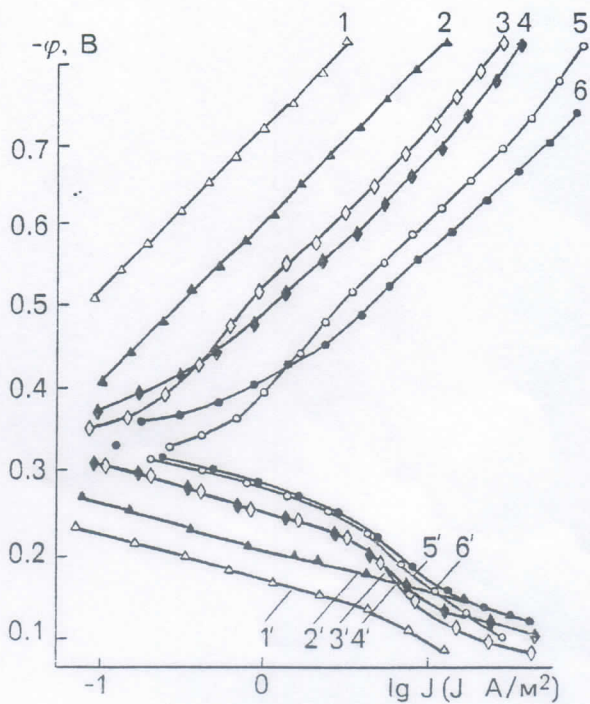


Рис. 3. Поляризационные катодные (1–6) и анодные (1–6) кривые стали 12X18H10T с К + Е (1 г/л),  $c_E = 5\%$ : 1, 1' 3, 3' и 5, 5' — с Ин; 2, 2' 4, 4' и 6, 6' — без Ин; 1, 1' и 2, 2' — 293 К; 3, 3' и 4, 4' — 313 К; 5, 5' и 6, 6' — 333 К.

п-донорно-акцепторные связи с переносом электронной плотности с лиганда на металл)

Следует подчеркнуть, что ожидаемый положительный ингибирующий эффект на нержавеющей стали (12Х18Н10Т) при повышенных температурах не был получен (см. рис. 3) При 293 К ( $c_{\text{ИН}} = 1$  г/л,  $c_{\text{Е}} = 5$  %) эффективность  $E$  ингибирования составила.  $\gamma_{\text{с}} = 3.7$ ;  $\gamma_{\text{к}} = 4.0$ ;  $\gamma_{\text{х}} = 4.2$ ,  $\gamma = 15.5$ ,  $\gamma_1 = 2.0$ ;  $\gamma_2 = 2.4$ ,  $\gamma_3 = 2.7$   $\gamma_4 = 1.2$ .

Для санитарно-токсикологической оценки ингибитора  $E$  были использованы рекомендации [22] При расчете ОБУВ<sub>р.з</sub> для соединений, в гомологическом ряду которых уже имеются регламентируемые соединения, следует использовать зависимость ОБУВ<sub>р.з</sub> =  $1000 M / \Sigma J_i$  (здесь  $M$  – мольная масса,  $\Sigma J_i$  – сумма значений биологической активности химических связей атомов в молекуле нормируемого вещества)

Для проверки корректности применения указанной формулы в данном ряду рассчитана ПДК<sub>р.з</sub> для пиридина ( $M=79.11$ ,  $\Sigma J_i = 17057$ ) ПДК<sub>р.з</sub> = 4.6. Утвержденная в законодательном порядке ПДК<sub>р.з</sub> для пиридина составляет 5 мг/м<sup>3</sup> Это свидетельствует о корректности применения данной формулы для расчета ОБУВ<sub>р.з</sub> Для  $E$  с  $M_E = 392.5$ ,  $\Sigma J_i = 72221.5$  ОБУВ<sub>р.з</sub> = 5.4 мг/м<sup>3</sup>

Полученный результат говорит о меньшей (или сравнимой) токсичности ингибитора  $E$  с пиридином (3 класс опасности – умеренно опасные вещества) что согласуется с данными [24] введение в пиридиновое кольцо функциональных групп, радикалов, заместителей снижает токсичность пиридинового соединения.

Экспериментальное определение ХПК (дихроматный метод) и БПК показало, что эти значения также сопоставимы с ХПК пиридина. ХПК<sub>Е</sub> = 2.5 (ХПК<sub>ру</sub> = 2.4) Отношение БПК/ХПК составляет 71.1 %, что свидетельствует о возможности биохимического разложения продукта.

Согласно [6] композиция на основе К, содержащая 10–20 % синергетических добавок (в том числе поверхностно-активных неионогенных веществ и азотсодержащих органических веществ) относится по величине ЛД<sub>50</sub> (для белых крыс) к 4 классу опасности (малотоксичные соединения) по ГОСТ 12.1 005-76. Предлагаемая композиция на основе К содержит лишь 5 % синергетической добавки, что не может изменить класса опасности вещества. Однако, по технологическим свойствам эта композиция заметно превосходит состав по [6], особенно для защиты стали от коррозии под напряжением и при повышен-

ных температурах, что особенно важно для кислотного травления стали.

Таким образом, разработана эффективная ингибирующая композиция на основе многотоннажного кубового отхода первой дистилляции цеха регенерации  $\epsilon$ -капролактама с синергетической добавкой (производной Р – хлоридом  $\alpha$ -(4-стирилпиридин-1-ил)-N-изопропилацетанилида), отвечающая требованиям ГОСТ 9.505-86. Степень защиты  $Z > 99.5$  %, что соответствует 5 баллам (отличной защитной способности ингибитора) Прогнозная оценка санитарно-токсикологических показателей свидетельствует, что защитный состав относится к 4 классу опасности – малотоксичное соединение (ГОСТ 12.1.005.76)

#### Список литературы

1. Старчак В.Г., Анищенко В.А., Демченко А.М. Ингибирование коррозии стали добавкой на основе отхода сельскохозяйственного производства // Экотехнологии и ресурсосбережение. 1994. – № 5–6. – С. 66–70.
2. Кузина Н.О., Саенко І.В., Багин В.К. Ресурсозберігання і оптимізація електрохімічного захисту за рахунок утилізації відходів виробництва // Охорона навколишнього середовища і раціональне використання природних ресурсів. – Донецьк, 1995 – С. 38.
3. 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. Екотехнологія. – Чернігів Чернігів. держ. пед. ін-т – С. 98–110.
4. Замай Ж.В., Демченко А.М., Мусич О.Г. Хімічні шляхи перетворення заборононого гербіциду "Рамрод" Тези XVII Укр. конф. з орган. хімії. – Харків Харків. держ. ун-т, 1995 – С. 594.
5. 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.
6. ТУ 578 КЛ001-01-90. Ингибитор кислотной коррозии ЧФ – Введ. 01.01.90.
7. Старчак В.Г., Косухина Л.Д., Анищенко В.А. Ингибирующие добавки на основе отходов производства // Экология промышленного региона. – Донецк, 1993. – С. 93–94.
8. Уменьшение загрязненности окружающей среды за счет утилизации отходов в противокоррозионной защите / В.Г. Старчак, В.А. Анищенко, Н.А. Кузина и др. // Эколо-

- гия химических производств. — Северодонецк, 1994. — С. 242—243.
9. До питання про екотехнологію одержання протикорозійних матеріалів / В.Г Старчак, Н.О Фортунова, В.О.Аніщенко та ін. // Екологія Охорона природи. Екотехнологія. — Чернігів Чернігів. держ. пед. ін-т — С. 92—98.
  10. Доня А.П., Пактер М.К. Реакционная способность производных анилина и антикоррозионная активность бензилиденанилинов // Укр. хим. журн. — 1992. — Т 58, № 1 — С. 60—64.
  11. Влияние рН среды на защитное действие смесей ингибиторов коррозии одной реакционной серии / В.П.Григорьев, С.П.Шпанько, В.В.Набережная и др. // Защита металлов. — 1994. — Т 30, № 2. — С. 163—165
  12. Vosta J, Hackerman N The dependence of capacitance on time in an acid inhibition corrosion process // Corros. Sci — 1990. — Vol 30, № 8—9. — P 949—950.
  13. Попов В.В, Скрыпник Ю.Г, Ляшук С.Н. О вкладе электронной и стерической составляющей при количественной оценке защитной способности N-анилинпиридиновых солей с помощью уравнения Тафта // Защита металлов. -1993. Т 29, № 2. — С. 310—312.
  14. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии. — Л. Химия, 1986. — 144 с.
  15. Антропов Л.И, Макушин Е.М, Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. — Киев Техника, 1981 — 183 с.
  16. Алцыбеева А.И. Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов Л. Химия, 1968. 254 с.
  17. 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.
  18. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М. Мир, 1976 541 с.
  19. Охрана окружающей среды / Под ред. С.В.Белова. М. Высш. шк., 1991 — 319 с.
  20. Технические системы экологической безопасности Техника, технология контроль. — Санкт-Петербург ДНТП 1992 — 153 с.
  21. Временный классификатор токсичных промтоходов и методические рекомендации по определению класса токсичности промтоходов. М. Минздрав, 1987 25 с.
  22. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. ПДК химических веществ в окружающей среде. — Л. Химия, 1985 — 528 с.
  23. Базовые нормативы платы за загрязнение окружающей среды Украины — Киев Минюст Укр., № 46, 14.05.93.
  24. Мелентьева Г.А, Антонова Л.А. Фармацевтическая химия М. Медицина, 1985. — 480 с.

Поступила в редакцию 06.08.96

## Anticorrosion Materials on the Base of Secondary Row Materials

*Starchak V.G., Zamai G.V., Kurmakova I.N., Ahischenko V.A.*

*Chernigov Technological Institute*

Possibilities of resource saving in use of row materials of enterprise union "Selchozhimiya" for anticorrosion materials production have been analyzed. On the base of "Ramrod" pesticide,  $\alpha$ -(4-styrylpyridine-1-yl)-N-isopropylacetanilide chloride has been synthesized by substitution reaction of chlorine atom of  $\alpha$ -(4-styrylpyridine-1-

yl)-N-isopropylacetanilide. Anticorrosive activity has been estimated by numerous inhibitor effects. According the calculations, new compound satisfies to sanitary-toxicologic requirements. It is used as synergetic addition in composition on the base of wastes of the caprolactam production

Received August 6, 1996