

УДК: 1.138.2;546.185.4;661.635.68.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ТРИАЗИНА НА ОСНОВЕ КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГИДА

¹З.И. Нуриллоев, преподаватель, ²А.Х. Нарзуллаев, аспирант. ²Х.С. Бекназаров, д.т.н., ведущий научный сотрудник, ²А.Т. Джалилов, академик АН РУз

¹Бухарский инженерно-технологический институт

²Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

Проблема защиты металлов от коррозии, знакомая человечеству с древних времен, по сей день остается чрезвычайно актуальной. По данным разных источников ежегодные потери из-за коррозии составляют от 20 до 30 млн. тонн металла. Прямой экономический ущерб от нее исчисляется сотнями миллиардов долларов в год. Возможность практического решения задач по защите металлов в некоторых случаях определяет уровень развития целых областей техники. Задача предотвращения коррозии во многих случаях может быть решена использованием ингибиторов [1-4].

Подготовка пластин к испытанию проводилась в соответствии с ГОСТ 19199. Для сравнительного анализа одну из пластин помещали в процессе испытаний в агрессивную среду — раствор хлористого натрия, а другую закрепляли на улице в атмосферных условиях. Измерения массы и визуальный осмотр поверхности пластин проводился периодически через 1, 2, 3, 6 и 12 месяцев. По экспериментальным данным рассчитывался весовой и глубинный показатели коррозии по формуле:

$$K = \Delta m / S\tau,$$

где Δm — уменьшение массы металла в результате коррозии, г;

S — поверхность образца, м²;

τ — время коррозии, час.

Степень проявления коррозии определялась по потере веса испытуемых пластинок и по визуальному осмотру поверхности пластин после испытания их на коррозию.

ИК спектры олигомерных ингибиторов и продукты взаимодействия с ионом Fe^{2+} снимались на спектрометре «Perkin-Elmer» с Фурье-преобразованием. Исследования проводились в ближней (400 - 4000 см⁻¹) и дальней (200 - 500 см⁻¹) оптических областях.

Железоемкость растворов определяли спектрофотометрическим методом. Для измерения оптической плотности раствора (в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см) при длине волны $\lambda = 512$ нм, использовали спектрофотометр СФ-46. Исследуемые растворы готовили добавлением к воде, содержащей 30 мг/л NaCl и 70 мг/л Na₂SO₄, рассчитанного количества 20%-ного раствора полимера и трехвалентного железа (в виде железо-аммонийных квасцов). С помощью 0,1 н. раствора NaOH pH полученного раствора доводился до необходимого значения. Раствор выдерживался при комнатной температуре

в течение 7 суток, после чего проводили спектрофотометрические измерения. Использованный метод анализа основан на способности о-фенантролина образовывать оранжево-красный катионный комплекс с ионами Fe^{3+} . Восстановление $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ осуществляли в слабокислой среде (pH 3 + 4) с помощью гидросиламина.

Мочевина и ее производные являются универсальными промежуточными продуктами для синтеза новых олигомерных ингибиторов коррозии, антипиренов, ускорителей вулканизации, средств защиты растений, пестицидов и других препаратов.

В настоящее время интерес к олигомерным ингибиторам коррозии вызван еще и тем, что он имеет значение при разработке промышленных ингибиторов нового поколения.

Целью наших исследований является разработка технологически приемлемого, экологически безопасного производства олигомерного ингибитора коррозии, обладающего высоким качеством продукта и низкой себестоимостью.

Ранее нами сообщалось о новом способе получения ингибитора коррозии на основе азотсодержащих соединений, заключающегося во взаимодействии азотсодержащих соединений с ионами цинка в слабощелочной среде.

При взаимодействии азот-, фосфорсодержащих соединений с солями цинка в соотношении 2:1 получают ингибирующие смеси, которые уменьшают скорость сернокислотной коррозии стали 3 при 20°C соответственно в 13 и 18 раз, а при 60°C – в 100 и 300 раз. Наличие в смеси цинковых-ионов в 2 раза повышает эффективность ее защитного действия при 60°C по сравнению со смесью, содержащей натриевые-ионы, что обусловлено более высоким синергетическим действием цинковых-ионов.

При воздействии на металл сернистых соединений вначале образуется комплексное соединение в виде тончайшей пленки на поверхности металла. В этой стадии коррозия может рассматриваться как положительный фактор. образовавшаяся на поверхности металла пленка окиси сохраняется в течение значительного времени, предохраняя нижние слои металла от воздействия корродирующих агентов.

Коррозионные испытания длительностью 6 ч проводили на потенциостате ПИ-50-1, снабженного программатором ПР-8 и двухкоординатным самописцем в воде, содержащей 30 мг/л NaCl и 70 мг/л Na_2SO_4 . Зависимости скорости коррозии от концентрации олигомеров почти не различаются (рис. 1). Так, при $C = 50$ мг/л скорость коррозии в присутствии ИК-4 в 1.5 раза меньше, чем в фоне, а олигомер ИК-5 уменьшает ее почти в 2 раза. Последующее увеличение концентрации ИК-4 плавно уменьшает скорость коррозии, а олигомера ИК-5 снижает ее сильнее. В последнем случае при $C = 100 \div 500$ мг/л скорость коррозии стали мала, но на поверхности стали образуются мелкие питтинги. Лишь при $C > 500$ мг/л их образование подавляется полностью.

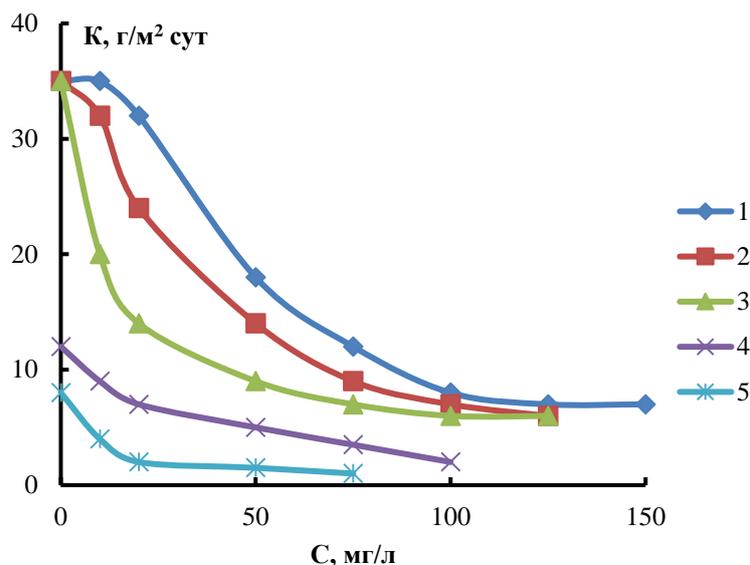


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии стали Ст 3 в воде, содержащей 30 мг/л NaCl и 70 мг/л Na₂SO₄ от концентрации олигомеров ИК-4 (1) и ИК-5 без (2) и с добавками Zn²⁺ - 2 мг/л (3), 4 мг/л (4), 6 мг/л (5)

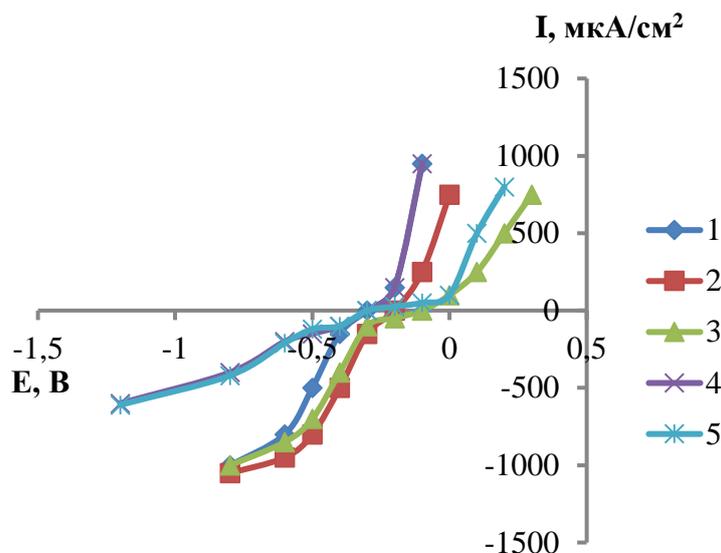


Рис. 2. Поляризационные кривые железа ст20 в воде, содержащей 150 мг/л NaCl и 350 мг/л Na₂SO₄, без (1) и с добавкой олигомера ИК-5: 250 мг/л (2), 500 мг/л (3) или 2 мг/л Zn²⁺ (4) и композиции 500 мг/л олигомера ИК-5 и 2 мг/л Zn²⁺(5)

Поляризационные кривые стали в воде, содержащей 150 мг/л NaCl и 350 мг/л Na₂SO₄ (рис. 2) указывают на увеличение поляризуемости в случае добавления олигомера ИК-5 очень незначительное при C = 250 мг/л и более существенное при C = 500 мг/л. Однако и в последнем случае устойчивого пассивного состояния железа не наблюдается, а рост плотности тока с увеличением потенциала связан с образованием питтингов на поверхности электрода. На скорость катодной реакции восстановления От наличие в растворе олигомера ИК-5 практически не влияет. ИК-4 при C= 100 мг/л и 250 мг/л

вызывает лишь небольшое увеличение анодной поляризуемости железа и немного замедляет катодный процесс при $C = 250$ мг/л.

Таким образом, олигомер ИК-5 является комплексным ингибитором. Вместе с тем, во всех случаях при проведении коррозионных экспериментов замечено желтое окрашивание растворов и отсутствие в них осадков продуктов коррозии. Это свидетельствует о возможности образования олигомерами растворимых соединений с железом, что подтверждают результаты изучения железоемкости, т.е. способности растворов олигомеров ИК-4 и ИК-5 удерживать катионы железа.

Зависимость железоемкости растворов олигомеров от концентрации указывает на большую склонность ИК-4 (по сравнению с ИК-5) образовывать металлоолигомерные структуры с железом (рис. 3). Измерения железоемкости в воде с рН 5 + 8 проводились при относительно высоких концентрациях олигомеров, ввиду невозможности получения стабильных растворов железа с такими рН при их более низких концентрациях.

Однако и при $C < 500$ мг/л олигомер ИК-5 обладает способностью препятствовать осаждению гидроксида железа, хотя в значительно меньшей степени, чем ИК-4. При $C > 500$ мг/л олигомера эта способность увеличивается с возрастанием рН: при рН=5 в растворе содержится 30 мг/л ионов Fe^{3+} , а при рН=8 - уже 45 мг/л, при вводимых 71,5 мг/л Fe^{3+} . Кроме того, более чистый, синтезированный в лаборатории олигомер ИК-5 способен при относительно малых концентрациях ($C = 0,5$ г/л) удерживать в таких растворах больше ионов железа (при рН 6 + 6,5, $C(Fe^{3+}) = 35$ мг/л), чем промышленный олигомер.

Такая способность олигомеров наводит на мысль о возможности, образования, подобных структур и с катионами других металлов. Как уже отмечено, известно успешное применение для ингибирования коррозии композиций полимеров с солями цинка, которые и сами способны тормозить коррозию стали. В связи с этим изучено влияние на коррозию стали композиций ИК-4 и ИК-5 с ионами Zn^{2+} ($ZnSO_4$).

Совместное применение олигомера ИК-5 с ионами цинка усиливает ингибирующий эффект при концентрациях тем меньших, чем выше содержание цинка (рис. 1). При этом предотвращается и питтинговая коррозия низкоуглеродистой стали при значительно меньшей концентрации ингибитора, чем этого удавалось достичь самим олигомером. Поляризационные кривые железа (рис. 2) показывают, что добавление уже 2 мг/л Zn^{2+} существенно тормозит катодный процесс, но не изменяет кинетику анодного растворения. Добавление в исследуемую систему олигомера ИК-5 приводит к замедлению обеих электродных реакций.

Результаты коррозионных испытаний показывают, что добавление соли цинка совместно с олигомером уменьшает характера зависимости скорости коррозии от концентрации олигомера, лишь снижая соответствующие значения для каждой из концентраций. Очевидно, что при относительно высоких концентрациях олигомера (≥ 100 мг/л) его композиция с цинком становится сильным ингибитором коррозии, эффективность защиты стали значительно выше, чем в случае содержащей

олигомер ИК-4 и ИК-5.

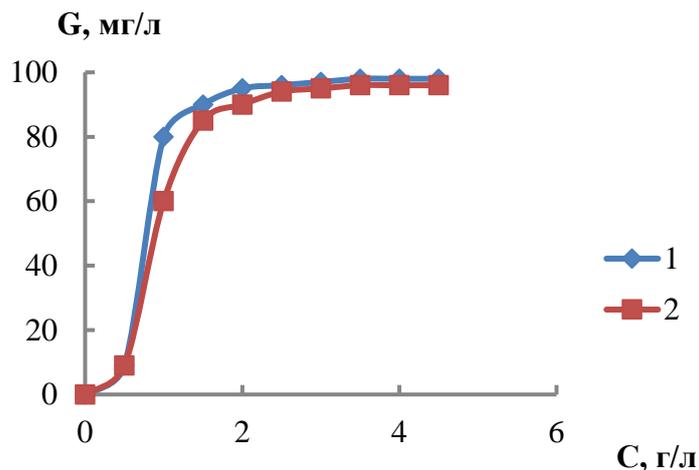


Рис. 3. Зависимость железоемкости растворов олигомеров ИК-5 (1) и ИК-4 (2) от их концентрации. Количество вводимого железа 100 мг/л, рН 7,5

Таким образом, полученные результаты показали, что наличие в коррозионной среде помимо металлсодержащих соединений эквимольных количеств соответствующих азотсодержащих ингибиторов коррозии и замена в них натриевых-ионов на цинковых-ионы приводит к усилению их ингибирующего действия, особенно проявляющегося при повышенной температуре раствора. Наибольшую эффективность среди исследованных смесей проявляют цинксодержащие ингибиторы, в присутствии которых степень защиты от сернокислотной коррозии стали 20 при 60°C равна 99,8 – 99,9 %.

Список литературы:

1. Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. –М.: Из-во РГУ, 1978. –184 с.
2. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Защита стали от коррозии олигомерными ингибиторами и их композициями // Химия и химическая технология.-2015. – №1. –С. 50-52.
3. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Защита стали от коррозии олигомерными ингибиторами и их композициями // Журнал «Химия и химическая технология». –Ташкент. 2015. -№1. –С. 50-52.
4. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Останов У.Ю., Эркаев А.М. Ингибирование коррозии углеродистой стали олигомерными ингибиторами коррозии в различных средах // Журнал «Пластические массы». -2013. -№ 8. -С. 36-39.