

О. А. Гордієнко; А. П. Ранський, д-р. хім. наук, проф.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТИКОРОЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БЕНЗОАТІВ ТА ДИТИОКАРБАМАТІВ ЦИНКУ ТА КУПРУМУ(II)

Досліджено протикорозійні властивості 2-метокси-3,6-дихлорбензоатів і диметилдитіокарбаматів купруму(II) і цинку, які отримані реагентною переробкою непридатного до використання пестицидного препарату Банвел. Встановлена висока ефективність синтезованих сполук як інгібіторів кислотної корозії сталі.

Вступ

На сьогодні збитки від корозії в розвинутих країнах складають 2...4 % внутрішнього валового продукту, а втрати металу складають 20...30 % річного виробництва сталі [1]. Тому для зменшення втрат металу від корозії застосовують інгібітори корозії. Цей метод відрізняється високою економічністю, легкістю впровадження у виробництво без зміни технологічного режиму та не потребує для своєї реалізації спеціального додаткового обладнання [2].

В умовах обмеженої сировинної бази в Україні непридатні пестицидні препарати (ПП) з високим вмістом діючої речовини та невисокою або середньою токсичністю можна розглядати як вторинну промислову сировину, що містить цінні у синтетичному відношенні складові. Утилізація таких ПП реагентними методами дозволяє як зменшити екологічне навантаження на довкілля, так і отримати вторинні продукти, які можна ефективно використовувати в різних галузях промисловості включно з процесами захисту металів від корозії [3–5]. В продовження робіт, пов'язаних з дослідженням використання хімічно модифікованих діючих речовин непридатних ПП як присадок до олів [6] нами при реагентній переробці ПП Банвел синтезовані 2-метокси-3,6-дихлорбензоати та диметилдитіокарбамати деяких 3d-металів. Отримані сполуки були досліджені як інгібітори кислотної корозії сталі.

Експериментальна частина

2-Метокси-3,6-дихлорбензоати (БА) та диметилдитіокарбамати (ДТК) купруму(II) і цинку синтезовані за методикою, описаною в роботі [7].

Методика дослідження синтезованих сполук як інгібіторів кислотної корозії сталі. Для дослідження кислотної корозії використовували зразки зі сталі Ст. 3 у вигляді прямокутних пластин розмірами 50×25×2 мм. Поверхню зразків шліфували з використанням дрібнозернистого паперу та послідовно промивали проточною водою, знежирювали ацетоном, а потім промивали проточною та дистильованою водою. Дослідження ефективності захисної дії інгібіторів кислотної корозії проводили в розчинах 2М НСl та 3М Н₂SO₄ в статичному режимі. Корозійні випробування проводили гравіметричним методом за втратою маси зразків за час їх перебування в корозійному середовищі з подальшою оцінкою швидкості корозії [8]:

$$K = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t}, \quad (1)$$

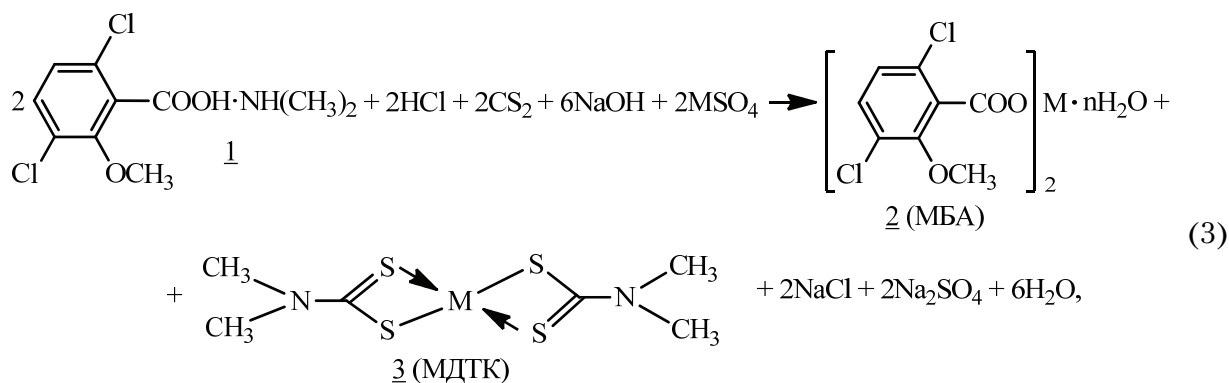
де K – швидкість корозії, г/(м² · год); m_1 – маса зразка до випробування, г; m_2 – маса зразка після випробування, г; S – площа поверхні зразка, м²; t – час випробувань, год, та величини ступеня захисту;

$$Z = \frac{K_0 - K}{K_0} \cdot 100, \quad (2)$$

де Z – ступінь захисту, %; K_0 – швидкість корозії зразків у корозійному середовищі без інгібітора, г/(м² · год); K – швидкість корозії зразків у корозійному середовищі з інгібітором, г/(м² · год).

Результати досліджень та їх обговорення

Розроблено спосіб реагентної переробки ПП Банвел 1, який відображає така сумарна реакція:



де $M^{2+} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}; n = 1...3$,

дозволяє отримувати кінцеві солі та метал-хелати 2-метокси-3,6-дихлорбензойної 2 та N,N-диметилдитіокарбамінової 3 кислот як окремо, так і у вигляді їх суміші.

Механізм захисної дії інгібітора визначається природою металу, будовою інгібітора, складом агресивного середовища та умовами перебігу корозії [2]. Нами дослідженні деякі закономірності протикорозійної активності модельних композицій синтезованих бензоатів та дитіокарбаматів цинку та купруму(II) в залежності від природи мінеральної кислоти, катіона металу, розчинника (ДМФА) та природи органічного ліганду.

2-Метокси-3,6-дихлорбензоати та диметилдитіокарбамати цинку та купруму(II) мають низьку розчинність у водних розчинах кислот, тому як розчинник використовували диметилформаїд (ДМФА). Відомо [9], що ДМФА в сильних кислотних середовищах може утворювати аддукти і комплексні сполуки з солями феруму(III), які як адсорбенти впливають на поверхню сталі і тим самим зменшують її корозію. Отримані результати кислотної корозії сталевих зразків в хлоридній кислоті зведені в табл. 1. При цьому можна констатувати, що наявність в кислому середовищі лише ДМФА (композиція 2) в 1,2 рази зменшує швидкість корозії, тоді як ДМФА + CuДТК (композиція 3) в 15 разів, а суміш дитіокарбамату та бензоату купруму(II) (композиція 4) – в 7 разів. Таким чином, отримані результати показують, що ДМФА є не лише розчинником бензоатів та дитіокарбаматів купруму(II) та цинку, а за рахунок ефекту адитивності суттєво покращує також загальну протикорозійну активність досліджених інгібіторів. Це узгоджується з раніше встановленим значним підсиленням захисних властивостей інгібіторів корозії малими кількостями добавок органічних розчинників [10].

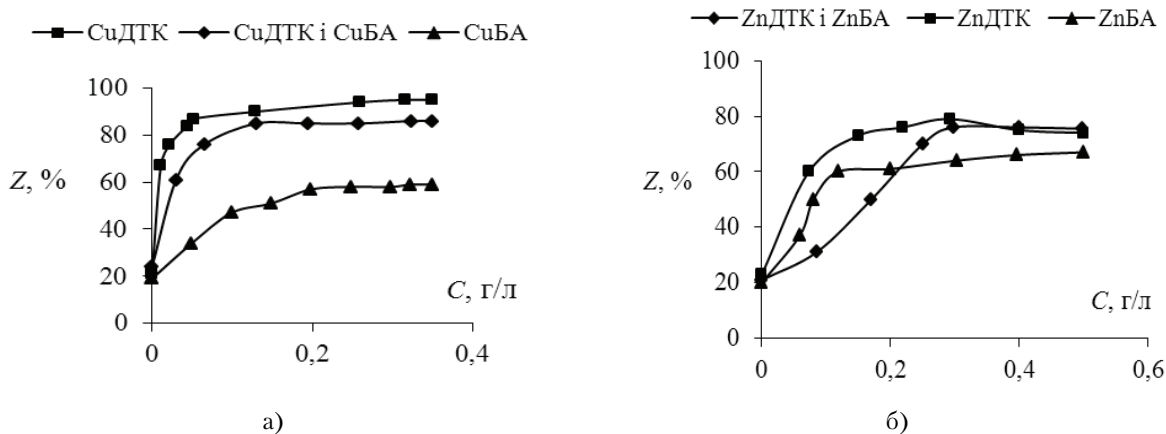
Таблиця 1

Вплив ДМФА (1,3 М) на захисну дію інгібіторів корозії (0,03 %) відносно до сталі (Ст. 3) в 2М розчині HCl при 17 ± 1 °C

Композиція	Інгібітор, розчинник	K, г/(м ² ·год)	γ'	γ''	γ'''
1	2М HCl	1,15	–	–	–
2	2М HCl + ДМФА	0,98	1,17	–	–
3	2М HCl + ДМФА + CuДТК	0,078	–	14,74	12,56
4	2М HCl + ДМФА + CuДТК + CuБА	0,16	–	7,19	6,13
5	2М HCl + ДМФА + ZnДТК + ZnБА	0,33	–	3,97	3,38
6	2М HCl + ДМФА + ZnДТК	0,29	–	3,48	2,97
7	2М HCl + ДМФА + ZnБА	0,41	–	2,80	2,39
8	2М HCl + ДМФА + CuБА	0,53	–	2,17	1,85

Примітки. γ' , γ'' – відповідно, відношення швидкості корозії в кислоті без інгібітора до швидкості корозій в кислоті з розчинником, кислоті з розчинником та інгібітором; γ''' – відношення швидкості корозії в кислоті без інгібітора до швидкості корозій в кислоті з розчинником та інгібітором.

Єдиного погляду стосовно впливу катіонів металів на корозійні процеси в кислому середовищі немає, тому всі катіони досить умовно розділені на дві групи: 1 група – катіони металів, які стоять в ряду напруг після Гідрогену і мають стандартний окисно-відновний потенціал більший, ніж у феруму (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ та інші); 2 група – катіони металів, що мають від'ємний стандартний окисно-відновний потенціал (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} та інші). Катіони першої групи прискорюють корозію, а другої – сповільнюють її [10]. Але в багатьох випадках ця умовна узагальнена залежність не спрацьовує. На рисунку показані результати досліджень корозії сталі в розчині хлоридної кислоти в залежності від концентрації інгібітора.

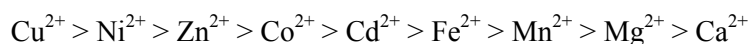


Залежність ступеня захисту сталевих зразків Z при корозії в розчині 2М НСl за температури $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ за 6 годин від концентрації інгібітора: а) сполуки купруму(II); б) сполуки цинку

Наведені дані (рис.) дають можливість розташувати досліджені сполуки в такий ряд за зменшенням ефективності захисної дії:



Захисні властивості хелатів та солей купруму(II) і цинку, відповідно, диметилдитіокарбамінової та 2-метокси-3,6-дихлорбензойної кислот ми пов'язували з їх хемосорбційними (комплексоутворюючими) властивостями. Як відомо, іони металів в порядку зменшення комплексуючої здатності розташовуються в ряд Уільямса [11]:



Таким чином, катіони цинку за комплексоутворювальною здатністю поступаються катіонам купруму(II). Крім того, ефективність досліджених інгібіторів корозії залежить від будови їх кислотних залишків (лігандів) та їх властивості утворювати щільні хемосорбційні шари на сталевій поверхні. Хемосорбційні властивості дитіокарбоксихильної групи, до складу якої входять атоми Сульфуру, будуть значно вищі, ніж хемосорбційні властивості карбоксихильної групи, яка містить атоми Оксигену, що і буде забезпечувати кращі захисні властивості досліджених інгібіторів кислотної корозії.

Досліджуючи вплив природи кислоти (H_2SO_4 , НСl) на протикорозійні властивості синтезованих сполук, встановлено, що в сульфатній кислоті, у порівнянні з хлоридною, корозія протікає швидше, а ступінь захисту є більшим. Так, наприклад, при використанні суміші CuБА + CuДТК (0,12 г/л) ступінь захисту сталевих зразків в розчині H_2SO_4 складає 95 %, тоді як в розчині НСl – 86 %, а для ZnДТК ця різниця є ще більшою – 24 %. Це можна пояснити різною координацією центрального іона і, відповідно, різною хемосорбцією метал-хелатів на сталевій поверхні.

В цілому, згідно з системою критеріїв оцінки ефективності інгібіторів корозії за величиною ступеня захисту [12], досліджені нами бензоати та дитіокарбамати як інгібітори кислотної корозії сталі, за винятком бензоатів цинку та купруму, мають високу захисну дію (табл. 2).

Таким чином, хімічно модифіковані діючі речовини непридатного ПП Банвел проявляють високу антикорозійну активність в середовищі НСl та H_2SO_4 : введення CuДТК в концентрації 0,3 г/л в середовищі 2М НСl та CuДТК, CuБА + CuДТК, ZnДТК, ZnБА + ZnДТК в концент-

рації 0,12 г/л в середовищі 3М Н₂SO₄ забезпечує ступінь захисту сталі Ст.3 понад 90 %. Отримані результати досліджень дозволяють рекомендувати хімічно модифіковані діючі речовини непридатного ПП Банвел як ефективні інгібітори кислотної корозії сталі

Таблиця 2

Система критеріїв оцінки ефективності інгібіторів корозії

Z, % лабораторні умови	Промислова оцінка інгібітора	Досліджені інгібітори кислотної корозії сталі	
		2М НСl	3М Н ₂ SO ₄
Z ≥ 90	Відмінно	CuДТК	CuДТК, CuБА + CuДТК, ZnДТК, ZnБА + ZnДТК
75 ≤ Z < 90	Добре	CuБА + CuДТК, ZnДТК, ZnБА + ZnДТК	CuБА
50 ≤ Z < 74	Середньо	ZnБА, CuБА	ZnБА
Z < 50	Слабко	—	—

Висновки

1. Гравіметричним методом досліджено вплив отриманих 2-метокси-3,6-дихлорбензоатів та диметилдитіокарбаматів цинку та купруму(II) на корозію сталі Ст. 3 в 2М НСl та 3М Н₂SO₄.

2. Встановлена залежність між природою розчинника (ДМФА), органічного ліганду (RC(=O)O⁻, RC(=S)S⁻), катіона металу (Cu²⁺, Zn²⁺), мінеральної кислоти (НСl, Н₂SO₄) та швидкістю корозії і ступенем захисту.

3. Для досліджених сполук встановлено ряд протикорозійної активності



СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ивановский В. Н. Теоретические основы процесса коррозии нефтепромышленного оборудования / В. Н. Ивановский // Инженерная практика. — 2010. — № 6. — С. 4—14.
2. Григорьев В. П. Защита металлов от коррозии / В. П. Григорьев // Соросовский образовательный журнал. — 1999. — № 6. — С. 62—67.
3. Ингибиторы питтинговой коррозии для газового конденсата / [О. В. Побирченко, А. П. Ранский, И. Г. Плошенко и др.] // Вопросы химии и хим. технологии. — 1998. — № 1. — С. 11—12.
4. Пат. 52311 Україна, МПК⁶ C23C 22/02. Спосіб фінішної обробки металевих поверхонь деталей машин та механізмів / Плошенко І. Г., Митрохин О. А., Ранський А. П., Гайдідей О. В., Панасюк О. Г. — № 2002042740 ; заяв. 05.04.02 ; опубл. 16.12.2002, Бюл. № 12.
5. Химия дитиокарбаматов. Сообщение III. Синтез дитиокарбаматов металлов и изучение их эффективности в резиновых смесях / [В. И. Овчаров, А. П. Ранский, О. В. Охтина и др.] // Вопросы химии и хим. технологии. — 2011. — № 1. — С. 71—73.
6. Ранський А. П. Дослідження присадних матеріалів на основі тригалогенпохідних карбонових кислот в оливі И-40 / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко // Проблеми трибології. — 2012. — № 1. — С. 55—61.
7. Утилізація пестицидного препарату Банвел / [О. А. Гордієнко, А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, Т. М. Авдієнко] // Вопросы химии и хим. технологии. — 2011. — № 6. — С. 162—167.
8. Методические указания по испытанию ингибиторов коррозии для газовой промышленности / Ю. И. Куделин, Н. Е. Легезин. — М. : ВНИИГАЗ, 1996. — 39 с.
9. Неводные растворители / под ред. Т. Ваддингтона. — М. : Химия, 1971. — 372 с.
10. Иванов Е. С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах : справ. / Е. С. Иванов. — М. : Металлургия, 1986. — 173 с.
11. Координационные соединения металлов в медицине / [Е. Е. Крисс, И. И. Волченкова, А. С. Григорьева и др.]. — К. : Наукова думка, 1986. — 253 с.
12. Вигдорович В. И. Критерии оценки защитной эффективности ингибиторов коррозии / В. И. Вигдорович, К. О. Стрельникова // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2011. — Т. 13, № 1. — С. 24—28.

Рекомендована кафедрою хімії та безпеки життєдіяльності

Стаття надійшла до редакції 4.10.12
Рекомендована до друку 23.10.12

Ранський Анатолій Петрович — завідувач кафедри, **Гордієнко Ольга Анатоліївна** — старший викладач. Кафедра хімії та безпеки життєдіяльності, Вінницький національний технічний університет, Вінниця