

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ**  
**ДОНБАСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ БУДІВНИЦТВА ТА АРХІТЕКТУРИ**

На правах рукопису

**ДОРОШЕНКО Тетяна Федорівна**

**УТИЛІЗАЦІЯ ПРОМИСЛОВИХ АЗОТВІСНИХ ВІДХОДІВ  
В ІНГІБІТОРАХ КОРОЗІЇ МЕТАЛІВ**

05.26.05 - Інженерна екологія

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук**

**Макіївка - 1996**



00752266 (S)

Дисертація в рукопис

Робота виконана в Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії  
ім. Л.М.Литвиненка Національної Академії наук України (м.Донецьк)Науковий керівник -  
кандидат хімічних наук,  
старший науковий  
співробітник

Ю.Г.СКРИПНИК

Офіційні опоненти -  
доктор хімічних наук,  
професор

Ю.Б.ВИСОЦЬКИЙ

кандидат технічних наук,  
професор

Є.С.МАТЛАК

Провідна установа - ЛЬВІВСЬКИЙ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИЗахист дисертації відбудеться "2" листопада 1996 року  
о 13<sup>00</sup> годині на засіданні Спеціальної ради Д 27.01.01 при  
Донбаській державній академії будівництва та архітектури  
(339023, м.Макіївка, вул. Державіна, 1).З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Донбаської  
державної академії будівництва та архітектури.Автореферат розісланий "31" травня 1996 року.Вчений секретар Спеціалізованої ради  
доктор технічних наук, професор

В.І.Братчун

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Забруднення навколишнього середовища, посилення його агресивності призводить до великих втрат у економіці країни. Так, щорічні втрати металу від корозії складають 15 % металофонду. Тяжкі екологічні умови в Україні, а, особливо, у Донецькому регіоні, обумовлені постійним накопиченням промислових відходів. Свій негативний внесок в погіршення екологічної ситуації, зокрема, у Донецькому регіоні, вносить коксохімічна промисловість і становище ускладнюється з кожним роком. Наприклад, сьогодні з 14 коксохімізаводів України лише Криворізький КХЗ частково (10 %) виділяє легкі піридини, а нещодавно 10-12 КХЗ виділяли їх на 30-40 %.

Небезпечна екологічна ситуація зв'язана також з корозією металоконструкцій. Більшість аварій з важкими екологічними наслідками у нафтогазодобувній, переробній, нафтохімічній, хімічній та коксохімічній галузях промисловості є прямим наслідком корозійного руйнування металообладнання. В той же час піридинові й хінолінові основи - найцінніша сировина щодо виробництва ефективних інгібіторів корозії металів для потреб різних галузей господарства.

У зв'язку з цим пошук нових засобів утилізації промислових азотвмісних відходів в інгібіторах корозії металів та захисних покриттях належить до актуальних державних проблем й дозволить вирішити питання забезпечення протикорозійного захисту металофонду України, а також ресурсозбереження та охорони навколишнього середовища.

Мета роботи. Вирішення задачі охорони навколишнього середовища, захисту металообладнання від корозії та ресурсозбереження шляхом утилізації азотвмісних відходів коксохімічної промисловості в ефективних інгібіторах корозії металів.

На захист вносяться наступні основні положення:

1. Доцільність утилізації азотвмісних відходів коксохімічної промисловості (піридинових та хінолінових основ) в інгібіторах корозії металів та захисних композиціях, з точки зору покращення екологічної ситуації, зокрема, у Донецькому регіоні.
2. Кількісні закономірності впливу будови піридинових та хінолінових основ щодо їх протикорозійної активності в умовах сірчанокислої та сірководневої корозії.
3. Лінійність залежності "будова азинів - захисна ефективність" в умовах кислотної корозії (також близькість активаційних параметрів, додержання ізокінетичної залежності), що свідчить на користь єдиного механізму в протипагу описаним у літературі V-подібним за-

лежностям і їх інтерпретаціям.

4. Суттєві розбіжності у протикорозійній активності азинових основ при кислотній і сірководневій корозії пов'язані з різними механізмами їх захисної дії. У випадку кислотної корозії головним фактором є взаємодія азиній-катионів з металевою поверхністю, а при сірководневій - хемосорбційні зв'язування вільних азинових основ.
5. Цілеспрямованість використання коксохімічних піридинових основ в якості інгібіторів для захисту металоконструкцій від корозії на коксохімічних та машинобудівних виробництвах.

#### Наукова новизна роботи:

- розроблені наукові передумови раціонального використання багатотонажних продуктів та азотемісних компонентів коксохімічних відходів, що забруднюють навколишнє середовище, як ефективних інгібіторів корозії комплексної дії та захисних покриттів;

- за допомогою кореляційного аналізу та квантовохімічних розрахунків проведено дослідження впливу будови широкого кола піридинів і хінолінів на їх протикорозійну активність в умовах кислотної та сірководневої корозії;

- на основі багатафакторного аналізу кількісно встановлено вплив електронної та просторової структури піридинових та хінолінових основ щодо їх захисної ефективності;

- встановлено єдиний механізм інгібіторного захисту азинівими сполуками в сірчанокислому середовищі.

Практичне значення й впровадження. Робота є продовженням багаторічних досліджень, що ведуться у Лабораторії хімії сірку- і азотемісних сполук горючих копалин ІнФОВ ім.Л.М.Литвиненка НАН України, а також складовою частиною багатьох науково-дослідних тем, зокрема, теми № 01870005060 "Розробити ефективний інгібітор сірководневої корозії сталі для нафтогазодобувної промисловості на основі кам'яновугільних азотемісних основ та організувати його дослідно-промислове виробництво у обсязі до 300 т/рік на підприємствах Мінчормету УССР" та теми № 019400044361 "Дослідження, розробка й організація дослідно-промислового виробництва інгібітора корозії комплексної дії для захисту металообладнання".

На підставі проведених досліджень розроблено методи утилізації промислових азотемісних відходів коксохімії в інгібіторах корозії металів та захисних покриттях. Інгібітор корозії комплексної дії "Д-25" та його модифікації "Д-25-А", "Д-25-В" на основі коксохімічних піридинових основ впроваджені на Макіївському металургійному комбінаті, Донецькому КХЗ, Концерні "Точмаш" (м.Донецьк).

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались та обговорювались на Всесоюзних науково-технічних семінарах "Совершенствование и автоматизация технологии утилизации отходов, очистки сточных вод и газовых выбросов химического производства" (Черкаси, 1987 р.), "Теория и практика разработки и применения комбинированных ингибиторов коррозии металлов" (Днепродзержинськ, 1989 р.); V Все-союзній конференції молодих вчених "Пути повышения эффективности исследования углей, процессов и продуктов их переработки" (Свердловськ, 1988 р.); Міжнародних сімпозіумах "Structure, properties and reactivity of coal" (Глівіце (Польща), 1989 р., 1992 р.); Конгресі "Защита -92" (Москва (Росія), 1992 р.); Міжнародних конференціях "Проблемы коррозии и противокоррозионной защиты конструкционных материалов. Коррозия-94 (Львів, 1994 р.), "Новые материалы и технологии для защиты от коррозии" (Пенза (Росія), 1995 р.).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи відображено в 9 наукових статтях та 21 тезах доповідей на Міжнародних конференціях та сімпозіумах.

Обсяг та структура дисертації. Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, додатку та списку цитованої літератури. Робота викладена на 147 сторінках, вміщує 14 малюнків, 17 таблиць та 233 посилання на роботи вітчизняних й зарубіжних авторів.

## ЗМІСТ РОБОТИ

Стан питання. Відомо, що коксохімія, переробляючи третину здобуваного вугілля, забезпечує коксом чорну металургію й одночасно виробляє різноманітну продукцію до потреб хімічної промисловості (35 % від усього виробництва продукції), кольорової металургії (30 %), сільського господарства (23 %), будівництва, залізничного транспорту (12 %).

Усього у хімічних продуктах коксування знайдено 120 азотвмісних сполук ароматичної й гетероциклічної будови. Причому, лише 40 % продуктів коксування виділяють індивідуальними сполуками (бензол, толуол, фенол, нафталін та інші), а 60 % - у вигляді сумішей (масла, пек, фракції кам'яновугільних азотистих основ). Треба підкреслити, що недостатньо повне вловлювання й виділення хімічних продуктів коксування приводить не тільки до забруднення й втрати продукції, але й суттєво погіршує екологічну ситуацію у районах коксохімічних підприємств. Однією з умов вирішення питання ефективності переробки хімічних продуктів коксування є централізація переробки широкої фракції кам'яно-

вугільної смоли, повне виділення піридинових основ. З цієї позиції серед відходів коксохімії великий інтерес уявляють гетероциклічні азотмісні сполуки, які виявляють високу протикорозійну активність в умовах корозії.

Аналіз сучасного стану виробництва й потреби у хімічних продуктах коксування стран СНД показує, що при переробці кам'яного вугілля виділяється й знаходить кваліфіковане використання лише незначна частка цієї цінної сировини, але й та використовується дуже обмежено. Так, в Україні при термічній переробці 30-40 млн. тон кам'яного вугілля, крім коксу, побічно може бути теоретично отримано до 20-25 тис тон кам'яновугільних основ - легких (піридин та його похідні) та важких (бензопіридини). Тому перспективним напрямком є створення на базі коксохімічних піридинових основ ефективних інгібіторів корозії. До переваг такого використання промислових азотмісних відходів та побічних продуктів слід віднести: високу протикорозійну активність, потенційну можливість промислового виділення з кам'яновугільної смоли на стандартному обладнанні за допомогою простих технологій, дуже високу термо- й хімічну стійкість, наявність деемульгуючих, біоцидних та інших важливих властивостей.

У зв'язку з цим, утилізація відходів коксохімічної промисловості в протикорозійних матеріалах, в тому числі інгібіторах корозії, одночасно може покращити екологічні умови, зокрема у Донецькому регіоні, та дати значний економічний ефект внаслідок ресурсозбереження.

Теоретичні передумови. На шляху досягнення мети даної роботи виникла необхідність рішення частинної задачі: дослідження залежності "будова - захисна дія" щодо сполук піридинового ряду, в тому числі й тих, що входять до складу коксохімічних фракцій.

Проблема "будова інгібітора - протикорозійні властивості" обговорюється у літературі вже давно. Накопичено значну кількість експериментального матеріалу, присвяченого вивченню впливу будови інгібіторів на їх захисну дію. Разом з цим, до цього часу незрозуміло, які функціональні групи і яке їх розташування у молекулі в значній мірі сприяє збільшенню захисних властивостей у амінів в різних середовищах. Ймовірно, щоб відповісти на ці й інші важливі питання, необхідно встановити загальні залежності, що характеризують зв'язок між будовою сполук та їх протикорозійними властивостями, а це потребує більш глибоких досліджень у цьому напрямку. Великий внесок у вивчення цих питань був зроблений такими вченими, як Л.І.Антропов, А.І.Алцибєва, В.І.Похмурський, В.В.Екілік, В.П.Григорьев, Д.А.Кузнецов, Н.Хаккерман, К.Арамакі, С.Фудзіі.

В наш час особливо успішно розвиваються два основних підходи до вивчення впливу будови органічних сполук на їх властивості. Це метод кореляційного аналізу та квантовохімічні розрахунки електронної будови молекули. Використання цих методів дуже інформативно, особливо коли вони використовуються разом, доповнюючи один одного. Дослідження такого характеру проводилися, як правило, лише у окремих випадках та на обмеженому числі сполук однієї реакційної серії.

У цілому ж, теоретичний та практичний інтерес уявляє науково обґрунтований пошук раціонального використання азотвмісних відходів коксохімічної промисловості, зокрема, для створення інгібіторних композицій комплексної дії.

Основні результати експериментальних досліджень. На основі хроматографічних досліджень було встановлено, що вузькі фракції кам'яно-вугільних піридинових та хінолінових основ є складними сумішами (табл.1,2). Інгібіторні композиції подібного складу можуть мати високу захисну ефективність у широких межах використання, внаслідок різної розчинності окремих компонентів у воді, вуглеводнях та різної природи адсорбції їх на поверхні металу. Гравіметричним методом було виявлено, що коксохімічні піридинові основи виявляють високу захисну дію у трьох промислових середовищах: вуглеводневому, водному мінералізованому та парогазовому (табл.3). Крім того, захисна ефективність коксохімічних фракцій вища, ніж індивідуальних піридинових сполук. Це зрозуміло, бо піридинові основи, які входять до складу коксохімічних сумішей, посилюють захисну дію один одного. Тому спостерігаваний синергічний ефект значно підвищує захисні властивості сумішових інгібіторів й дозволяє широко і з успіхом їх використовувати.

Таблиця 3.

Захисна ефективність коксохімічних фракцій і деяких азинів, при гальмуванні корозії у різних промислових середовищах

Назва фракції, сполук	Захисна ефективність Z, %			
	вуглеводородна	водна мінералізована	суміш ВВ-вода (1:1)	парогазове середовище над сумішею ВВ-вода
Широка лутидинова	84-89	82-84	83-86	79-82
Хінолінова I	90-93	94-96	88-93	68-74
2-піколін	62-66	78-83	74-79	78-83
Хінолін	72	77	72-75	53-56
Піридин	42-47	51	49-52	67-70

Таблиця 1.

## Основний склад вузьких коксохімічних фракцій азотистих основ

Назва фракції	Вміст компонентів, ваг. %								
	2-пі- колін	піко- ліни	луті- дини	колі- дини	ані- ліни	хіно- ліни	ізохі- ноліни	хіналь- дин	диметил- хінолін
Широка лутідинова	0.53	5.08	17.05	11.40	30.50	17.58	2.25	2.23	-
Хінолінова I	0.14	0.06	0.04	0.13	10.68	73.36	8.95	0.09	-
Хінолінова II	0.10	0.06	0.05	0.12	3.50	74.62	9.12	4.04	1.20
Ізохінолінова	0.21	0.15	0.08	0.11	3.82	55.42	23.17	13.26	1.26
Диметилхінолінова	0.04	0.22	0.07	0.07	0.67	16.18	7.49	21.86	53.00

Таблиця 2.

## Деякі фізико-хімічні властивості коксохімічних фракцій та основ

Назва фракцій, основ	Температура кипіння, °C	Температура замерзання °C	Густина кг/м <sup>3</sup>	Розчинність у воді, %	В'язкість, м <sup>2</sup> /с при 20°C та °C
Широка лутідинова	155-235	-55	1.02	10	1.3; 2.0
Хінолінова I	215-225	-50	1.07	1-3	2.0; 3.2
Хінолінова II	220-235	-45	1.08	0.5-2	2.2; 4.0
Ізохінолінова	230-240	-45	1.09	0.5-2	2.3; 4.0
Диметилхінолінова	240-250	-45	1.09		
Піридин	115.3	-42	0.98	необ'єм.	1.04
2-Піколін	128	-69.9	0.95	25	0.9
4-Піколін	143.1	+3.7	0.96	необ'єм.	
2,6-Лутідин	143	-64	0.94	20	
Хінолін	237.7	-15	1.095	0.6	3.27
Хінальдин	246-247	-2	1.059	0.35	

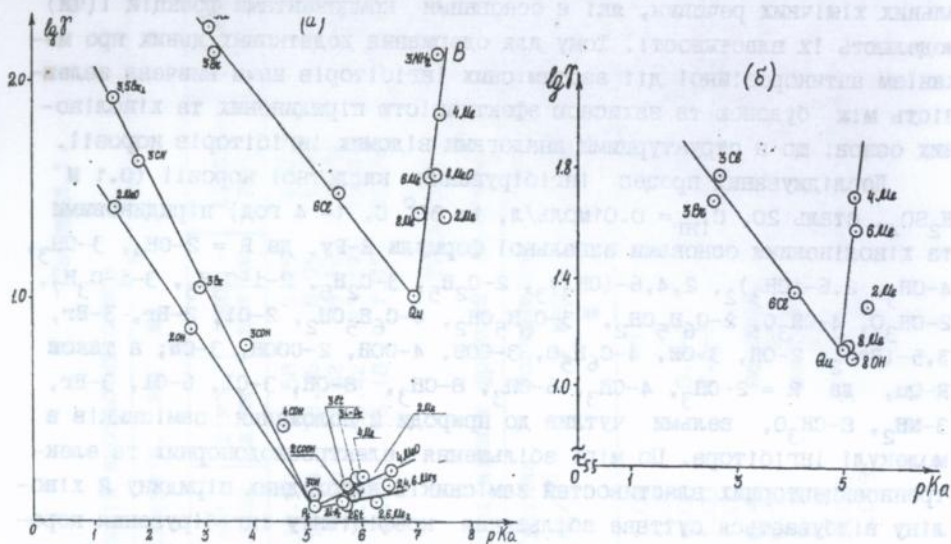
Однак, у зв'язку зі складністю коксохімічних фракцій вивчення механізму інгібування доцільно проводити з використанням індивідуальних хімічних речовин, які є основними компонентами фракцій і (чи) моделюють їх властивості. Тому для одержання додаткових даних про механізм антикорозійної дії азотемісних інгібіторів нами вивчена залежність між будовою та захисною ефективністю піридинових та хінолінових основ, що є структурними аналогами відомих інгібіторів корозії.

Досліджуваний процес інгібування кислотної корозії (0.1 M  $H_2SO_4$ , сталь 20,  $C_{інг} = 0.01$  моль/л,  $t = 30^\circ C$ ,  $\tau = 4$  год) піридиновими та хіноліновими основами загальної формули R-Пу, де R = 2- $CH_3$ , 3- $CH_3$ , 4- $CH_3$ , 2,6-( $CH_3$ )<sub>2</sub>, 2,4,6-( $CH_3$ )<sub>3</sub>, 2- $C_2H_5$ , 3- $C_2H_5$ , 2-і- $C_3H_5$ , 3-і- $C_3H_7$ , 2- $CH_3O$ , 4- $CH_3O$ , 2- $C_6H_5CH_2$ , 3- $C_6H_5CH_2$ , 4- $C_6H_5CH_2$ , 2-Cl, 2-Br, 3-Br, 3,5-(Br)<sub>2</sub>, 2-OH, 3-OH, 4- $C_6H_5O$ , 3-CON, 4-CON, 2-COOH, 3-CN; а також R-Qu, де R = 2- $CH_3$ , 4- $CH_3$ , 6- $CH_3$ , 8- $CH_3$ , 8-OH, 3-Cl, 6-Cl, 3-Br, 3- $NH_2$ , 8- $CH_3O$ , вельми чутлив до природи й положення замісників в молекулі інгібітора. По мірі збільшення електроннодонорних та електронноакцепторних властивостей замісників в похідних піридину й хіноліну відбувається суттєве збільшення коефіцієнту інгібування корозії металу у порівнянні з незаміщеними піридином та хіноліном. Таким чином, для мета- й пара-заміщених азинів залежності логарифму коефіцієнтів гальмування корозії сталі від основності ( $pK_a$ ) й  $\sigma$ -констант Гамета мають екстремальний характер й можуть бути зображені у вигляді двох прямих, що перехрещуються при  $\sigma = 0$  (відповідно незаміщений піридин і хінолін) (А, В на мал. 1). Такий V-подібний характер залежностей, згідно літературним даним, вказує на наявність різних механізмів адсорбції азинів на поверхні металу й обумовлений зміщенням електронної густини на атомі азоту під впливом замісників. Однак, враховуючи співвідношення іонізуючої та вільної форм піридинових основ в залежності від природи замісника згідно з формулою

$$d = \frac{100}{1 + \text{анти } \lg (pH - pK_a)},$$

можна припустити, що V-подібна залежність  $\lg \gamma - \sigma$  (чи  $\lg \gamma - pK_a$ ), вірогідно, є не зміною механізму процесу, а зміною впливу електроннодонорних та електронноакцепторних замісників у піридину (або хіноліну) на окремі ступені процесу інгібування корозії у межах єдиного механізму.

Просторово утруднені піридинові сполуки відхиляються від загальної кореляції (С на мал. 1), що свідчить про неоднотипність стеричного впливу замісників в ряду піридинових основ. Зіставлення захисних



Мал.1,2. Вплив основності ( $pK_a$ ) похідних піридину і хіноліну на їх протикорозійну ефективність ( $\lg \gamma$ ) в умовах кислотної (а) та сірководневої (б) корозії.

власностей орто-похідних піридинів та мета- й пара-похідних з замісниками аналогічної будови викazuje більш високу ефективність останніх (для 2-Me-Py  $pK_a = 6.05$ ,  $\lg \gamma = 0.091$  і для 4-Me-Py  $pK_a = 6.02$ ,  $\lg \gamma = 0.119$ , й відповідно  $pK_a = 5.83$ ,  $\lg \gamma = 0.078$  для 2-i-Pr-Py і  $pK_a = 5.88$ ,  $\lg \gamma = 0.113$  для 3-i-Pr-Py).

Така поведінка орто-заміщених піридинів у корозійному середовищі пов'язана з одночасною дією двох факторів просторового впливу замісників на ефективність їх захисної дії:

- 1) утворення стеричних перешкод при адсорбції піридинів на поверхні металу, що призводить до зниження захисної активності сполук;
- 2) збільшення екрануючої властивості адсорбованої молекули, що підвищує її інгібіторну ефективність.

Це знаходить підтвердження при використанні рівняння Богаткова-Попова-Литвиненка (модифіковане рівняння Тафта), яке дозволяє окремо встановити внески індукційної ( $\Sigma \sigma^*$ ) та стеричної ( $E_N$ ) складових замісників у орто-піридинах й призводить до лінійної кореляції:

$$\lg \gamma = (-0.93 \pm 0.11) + (0.72 \pm 0.05) \Sigma \sigma^* + (0.10 \pm 0.03) E_N$$

$$R \ 0.989, \quad S_0 \ 0.08, \quad n \ 8.$$

Це свідчить про те, що швидкість корозії значно більш чутливіша до індукційного впливу замісника ( $\rho=1.02\pm 0.07$ ) у порівнянні з чутливістю до стеричного оточення атому азоту ( $\delta=0.26\pm 0.07$ ). Крім того, треба враховувати й залежність від стереоелектронного стану молекули інгібітора при наявності замісника великого об'єму (наприклад, бензилу) або кількох замісників (2,4,6-колідин).

Таким чином, захисна ефективність піридинів, ймовірно, залежить не тільки від просторового розташування та структурної будови замісників в молекулі, а також й від їх геометричних розмірів.

У рамках адсорбційно-блокуючої моделі для кількісного описання процесу інгібування кислотної корозії орто-, мета- й пара-похідними піридину та хіноліну ( $n=40$ ) були запропоновані багатопараметрові рівняння лінійної регресії, окремо враховуючі електронний та просторовий вплив замісників. Для піридинових основ

$$\lg \gamma = (0.9\pm 0.2) + (-0.24\pm 0.02)\text{pK}_a + (0.5\pm 0.1)V_o$$

R 0.970, S<sub>o</sub> 0.17, n 21;

$$\lg \gamma = (-1.5\pm 0.2) + (0.86\pm 0.07)\Sigma\sigma^* + (-0.06\pm 0.03)\kappa_N + (0.5\pm 0.1)V_o$$

R 0.978, S<sub>o</sub> 0.18, n 21;

й відповідно щодо хінолінових основ

$$\lg \gamma = (-5.2\pm 2.6) + (-0.50\pm 0.06)\text{pK}_a + (8.1\pm 2.7)V_o$$

R 0.979, S<sub>o</sub> 0.14, n 9;

При розрахунках використовували значення відносних об'ємів ( $V_o$ ) заміщених основ, які обчислювали за формулою:

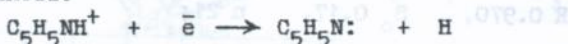
$$V_o = \frac{V_R + V_{Py} - V_H}{V_{Py}}$$

де  $V_{Py}$  - об'єм незаміщеного піридину (хіноліну),  $V_R$  - об'єм замісника,  $V_H$  - об'єм атому водню. Об'єми  $V_R$ ,  $V_{Py}$ ,  $V_H$  розраховували, виходячи з ковалентних радіусів атомів, які входять до молекули, й геометрії молекул.

Аналіз результатів у нормованому масштабі ( $\rho$ :  $\beta=-0.93\pm 0.08$ ,  $\lambda=0.42\pm 0.08$ ;  $\rho^*=0.96\pm 0.09$ ,  $\lambda=0.43\pm 0.08$ ,  $\delta=-0.91\pm 0.77$ ;  $\rho_{II}$ :  $\beta=-1.07\pm 0.13$ ,  $\lambda=0.39\pm 0.13$ ) свідчить, що саме індукційний вплив замісників в молекулі азинів (електронні фактори) вносить головний внесок в протикорозійну дію інгібітора. Екрануючий фактор при близько в 2-2.5 рази менший, але його впливом не можна знехтувати, на що вказує втрата лінійної залежності.

Незначний вплив стеричних факторів переконує у тому, що взаємо-

дія атому азоту з металом не є визначальною при адсорбції молекул інгібітора на поверхні металу. Азотемісні гетероцикли можуть затримуватися на поверхні металу як за рахунок адсорбційного зв'язку "азот-метал", так і  $\pi$ -електронної взаємодії. Причому, при незначних заповненнях насичені циклічні системи, які мають гетероатом, орієнтуються вертикально, а відповідні ароматичні системи - паралельно поверхні. Крім того, азини у кислому середовищі практично повністю протоновані, при цьому позитивний заряд, згідно з розрахунками у наближенні MNDO, розсосереджений на  $\alpha$ - і  $\gamma$ -вуглецевих атомах кільця гетероциклу. Це дозволяє припустити, що взаємодія негативно зарядженої поверхні металу з електрофільними центрами катіону піридинію орієнтує молекулу інгібітора паралельно поверхні й домінуючою є  $\pi$ -електронна взаємодія. З іншого боку, орієнтовані молекули інгібітора можуть розряджуватися у поверхні металу й потім адсорбуватися, наприклад, за рахунок взаємодії неподіленої пари електронів атому азоту з d-підрівнями заліза:



Впевність припущення щодо послідовної адсорбції катіонів з утворенням внаслідок їх розряду вільних молекул амінів висловлювалася раніше. Однак, в цьому випадку роль атому азоту й тим самим стеричні затруднення у процесі інгібірування повинні бути вагомими. Ймовірно, внесок адсорбції непротонованих основ в умовах кислого середовища незначний. Акцепторні замісники в молекулі інгібітора підвищують позитивний заряд на ароматичному кільці, що посилює взаємодію кільця з поверхнею й "розрихлює" донорно-акцепторний зв'язок  $N \dots N^+$ , сприяючи подальшій адсорбції за рахунок утворення зв'язку "азот - метал". Тому стає зрозумілим факт наявності єдиної кореляції для усього набору піридинів при урахуванні електронних та екрануючих характеристик молекул. Але з огляду на складність процесу інгібірування лише ці результати не можуть дати однозначної відповіді щодо особливостей механізму захисної дії. Однак, додержання ізокінетичної залежності у координатах  $\lg \gamma_{303} - \lg \gamma_{333}$  є також ваговим аргументом і підтверджує висловлення щодо прояви протикорозійної ефективності піридинів та хінолінів з замісниками різної полярності у межах єдиного механізму.

Зовсім інша картина спостерігається в умовах сірководневої корозії (сталь 20,  $C_{інг} = 0.005$  моль/л, pH розчину  $H_2S$  у воді 5,  $t=30^\circ C$ ,  $t=20$  год). Залежність  $\lg \gamma - pK_a$  і в цьому випадку лишається v-подібною (мал.2) але при обробці корозійних даних по рівнянню Бренстеда маємо протилежні по знаку коефіцієнти чутливості на відміну від кислотної корозії, відповідно до електроннодонорних

$$\lg \gamma = (-9.36 \pm 2.20) + (2.10 \pm 0.43) \text{pK}_a$$

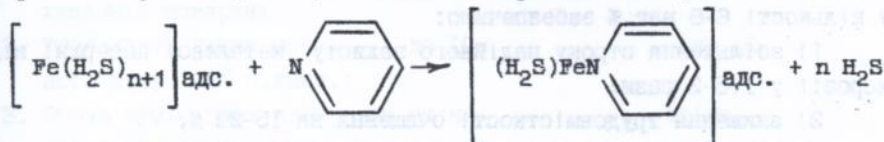
$$R \ 0.952, \quad S_o \ 0.10, \quad n \ 4$$

й електронноакцепторних похідних хіноліну

$$\lg \gamma = (2.41 \pm 0.11) + (-0.26 \pm 0.03) \text{pK}_a$$

$$R \ -0.988, \quad S_o \ 0.06, \quad n \ 5.$$

Вірогідно висока захисна дія піридинів і хінолінів виявляється за рахунок виникнення нового ковалентного зв'язку неподіленої електронної пари атому азоту і вільної d-орбітали атому заліза за схемою:



Також, порівнюючи захисну ефективність піридинів і хінолінів, можна відмітити, що тангенс кута нахилу Бренстедовських прямих при сірководневій корозії у присутності хінолінів значно більший, ніж у присутності піридинів.

Ці суттєві розбіжності у протикорозійній активності азинових основ з замісниками однієї природи при кислотній й сірководневій корозії пов'язані з різними механізмами їх захисної дії. Тому піридини й хіноліни з акцепторними замісниками є цінними домішками для інгібіторних композицій кислотної корозії, а піридини і хіноліни з донорними замісниками - ефективні інгібітори сірководневої корозії.

Практичне застосування результатів досліджень. На підставі отриманих результатів дослідження процесу інгібування сірчанокислотної та сірководневої корозії піридиновими й хіноліновими основами проведено цілеспрямований пошук нових ефективних інгібіторів корозії металів. Нами розроблена і впроваджена комплексна антикорозійна композиція "Д-25-А" щодо захисту бензолних скрубєрів та технологічного обладнання цехів сіркуочищення й вловлювання Донецького коксохімічного заводу ім.С.М.Кірова.

Запропонована інгібіторна суміш "Д-25-А" має ряд істотних переваг у порівнянні з відомими інгібіторами корозії. Наприклад, ступень захисту Z (%): VISCO- 85, Інкор- 89, "Д-25-А"- 98. Показник довговічності "Д-25-А"- 3-5 років у залежності від ступеня та характеру інтенсивності агресивного впливу. Виробництво інгібітора забезпечено дешевою сировиною. Інгібітор комплексної дії "Д-25-А" сполучає високу протикорозійну ефективність з гарними технологічними властивостями.

Також було запропоновано використання відходів та побічних продуктів коксохімічного виробництва - сумішей важких піридинових основ

у якості модифікованих домішок у лакофарбові покриття різних типів. На основі емалей ХВ-553 М різних кольорів та домішки інгібітора комплексної дії "Д-25" розроблена суміш захисного полімерного покриття, що має високі антикорозійні властивості у порівнянні з традиційними матеріалами. Захисне покриття впроваджене на Макіївському металургійному комбінаті ім.С.М.Кірова для захисту сталевих конструкцій надповерхневих трубопроводів та транспортних галерей.

Введення у склад покриття комплексного інгібітора корозії "Д-25" у кількості 6-8 ваг.% забезпечило:

- 1) збільшення строку надійного захисту металевої поверхні від корозії у 1.5-2 рази;
- 2) зниження трудовмісткості очищення на 15-20 %;
- 3) скорочення витрат на ремонтні роботи на 20-25 %.

Слід відмітити можливість багаторазового використання захисної суміші "Д-25" після знімання з металевої поверхні, розчинення у розчинниках Р-4 або Р-5 та доведення до робочої в'язкості.

Підкреслимо ще одну розробку - модифікація захисної суміші "Д-25" - легкоз'ємне інгібіторне покриття "Д-25-В", що впроваджене на Концерні "Точмаш" (м.Донецьк). Впровадження покриття "Д-25-В" дозволило:

- 1) забезпечити надійний протикорозійний захист деталей під час міжопераційного зберігання та транспортування;
- 2) скоротити час операції знежирювання, зменшити час сушки першого шару у 1.5 рази та другого - у 3 рази;
- 3) знизити трудовмісткість розконсервації внаслідок відсутності слідів компонентів суміші на захищаній поверхні після знімання покриття;
- 4) покращити санітарно-гігієнічні умови праці.

Також відмітимо, що існуючі у літературі легкоз'ємні протикорозійні покриття використовують лише для захисту шліфувальної металевої поверхні, а запропонована нами інгібіторна суміш "Д-25-В" вперше дозволила захистити і поверхню після дробо- й піскоструйної обробки. Ефективність захисту деталей більш 1 року підтвердила правильність вибраного технологічного рішення (табл.4).

Таким чином, введення інгібітора комплексної дії та його модифікацій ("Д-25", "Д-25-А", "Д-25-В") у склад полімерних покриттів, в тому числі й з'ємних для тимчасового протикорозійного захисту, дозволяє надати лакофарбовим покриттям хімічну стійкість в умовах атмосфери промислових підприємств.

Таблиця 4.

Порівняльна характеристика запропонованої інгібіторної суміші для часового протикорозійного захисту та суміші-аналога легкоз'ємного покриття.

№	Найменування показника	Запропонована суміш	Суміш ЛЗП
1.	Кількість шарів на захищаній поверхні	I-2	3-4
2.	Тривалість сушки кожного шару (20° С, хвил.)	до 10	до 40
3.	Стеча суміші при нанесенні на вертикальну поверхню	не стікає	стікає
4.	Засіб обробки захищаної поверхні	дробо- і піскоструйний, шліфування	шліфування
5.	Змінання з поверхні	без затруднень та слідів покриття на поверхні після розконсервації	з затруднення, на дробоструйній поверхні залишаються сліди покриття
6.	Вигляд поверхні після розконсервації	без слідів корозії, металевий блиск	сліди корозії, поверхня масляниста
7.	Необхідність обробки поверхні після розконсервації	не потрібно	потрібно

#### ОСНОВНІ ВИСНОВКИ:

- На прикладі утилізації азотвмісних відходів коксохімічної промисловості, що містять у собі легкі та важкі піридинові основи, в ефективних інгібіторах корозії й захисних покриттях показана можливість вирішення задачі охорони навколишнього середовища та ресурсозбереження, зокрема, металофонду України.
- Встановлений єдиний механізм інгібування кислотної корозії широким колом піридинових та хінолінових основ з замісниками різної природи, в тому числі тих що входять до складу вузьких коксохімічних фракцій. На користь єдиного механізму свідчить:
  - лінійність залежності захисного ефекту азинів з електроннодонорними та електронноакцепторними замісниками від основності, а також полярного й просторового впливу їх замісників;

- додержання ізокінетичної залежності  $\lg \gamma_{T1} - \lg \gamma_{T2}$ ;
- близькість розрахункових активаційних параметрів.

3. У рамках адсорбційно-блокуючої моделі для кількісного описання процесу інгібування кислотної корозії орто-, мета- й пара-похідними піридину запропоновані багатопараметрові рівняння лінійної регресії, окремо враховуючі електронний та просторовий вплив замісників. Показано, що головний внесок у захисну ефективність піридинів вносить індукційний вплив замісників, майже вдвічі перевищуючий екрануючий. Кількісно оцінено внесок  $\pi$ -електронної хмари бензольного кільця, що спряжено з ядром піридину, у захисну дію бензопіридинів.
4. Вивчення протикорозійної активності хінолінових основ в умовах сірководневої корозії дозволили встановити суттєві розбіжності у захисній ефективності азинових основ у сірчанокислому та сірководневому середовищі, які пояснюються різним механізмом їх захисної дії. Доведено, що висока протикорозійна активність похідних піридину і хіноліну надає підстави до використання промислових відходів коксохімії, які містять у своєму складі сполуки анологічної будови, у якості ефективних інгібіторів корозії металів. Тобто, піридини й хіноліни з донорними замісниками для ефективного захисту від руйнівної дії сірководню, а з акцепторними замісниками – у інгібіторних композиціях кислотної корозії.
5. На підставі отриманих результатів розроблено інгібітор комплексної дії "Д-25" та інгібовані лакофарбові покриття "Д-25-А", "Д-25-В" для захисту металообладнання від корозійного руйнування, в тому числі і на міжопераційний період.
6. Розроблені протикорозійні композиції впроваджено на Донецькому коксохімічному заводі, Макіївському металургійному комбінаті, Концерні "Точмаш" (м.Донецьк). Підготовлено та затверджено нормативно-технічну документацію на виробництво дослідної партії.

Основний зміст дисертації викладено у роботах:

1. Ингибиторы коррозии металлов на основе продуктов переработки каменного угля//Васильева Н.В., Дорошенко Т.Ф., Попов В.В., Скрипник Ю.Г./Сб. научн. тр. "Физико-химические свойства угля", Киев: Наукова думка. 1992. С.46-66.
2. Влияние электронных и стерических факторов на ингибирование кислотной коррозии пиридинами//Скрипник Ю.Г., Дорошенко Т.Ф., Лящук С.Н./Защита металлов. 1991. Т.27, № 2. С.243-247.

3. О роли структуры замещенных азидов в ингибировании кислотной коррозии//Дорошенко Т.Ф., Скрыпник Ю.Г., Ляшук С.Н./Защита металлов. 1995. Т.31, № 4. С.360-364.
4. Влияние строения замещенных пиридинов на их противокоррозионную активность в среде серной кислоты//Дорошенко Т.Ф., Скрыпник Ю.Г./Деп. в ВИНТИ 22.06.1988, № 4869-В 88.
5. Об учете влияния природы заместителей на ингибирующую эффективность м- и п-замещенных пиридинов//Скрыпник Ю.Г., Дорошенко Т.Ф., Скрыпник С.Ю./Физико-химическая механика материалов. 1995. Т.31, № 3. С.43-49.
6. О индукционном и стерическом вкладе о-замещенных пиридинов в процесс ингибирования кислотной коррозии//Скрыпник Ю.Г., Дорошенко Т.Ф./Физико-химическая механика материалов. 1995. Т.31, № 5. С.58-63.
7. Каменноугольные хинолиновые основания - перспективное сырье для производства ингибиторов коррозии//Скрыпник Ю.Г., Дорошенко Т.Ф./Физико-химическая механика материалов. 1996. Т.32, № 4. С.44-54.
8. Параметры электронной структуры и защитное действие соединений пиридинового ряда//Дорошенко Т.Ф., Скрыпник Ю.Г., Ляшук С.Н./Защита металлов. 1996. Т.32, № 5. С.543-549.
9. Влияние природы коррозионной среды на скорость и механизм ингибиторной защиты азидами//Дорошенко Т.Ф., Скрыпник Ю.Г., Жовнирчук В.М./Физико-химическая механика материалов. 1996. Т.32, № 5. С.60-67.
10. Продукты углехимии и коксохимии - ингибиторы коррозии металлов//Скрыпник Ю.Г., Васильева Н.В., Дорошенко Т.Ф./Тез.докл. Всесоюзн научно-тех. семинара "Совершенствование и автоматизация технологии утилизации отходов, очистки сточных вод и газовых выбросов хим. пр-ва", Черкассы. 1987. С.16.
11. Использование химических продуктов коксования в качестве сырья для производства ингибиторов коррозии металлов//Васильева Н.В., Дорошенко Т.Ф., Попов В.В./Тез.докл. V Всесоюзн. конф. молодых ученых "Пути повышения эффективности исследования углей, процессов и продуктов их переработки", Свердловск. 1988. С.65.
12. Комплексные ингибиторы коррозии//Скрыпник Ю.Г., Васильева Н.В., Попов В.В., Дорошенко Т.Ф./Тез.докл. V Республ. конф. "Коррозия металлов под напряжением и методы защиты", Львов. 1989. С.275
13. Ингибиторы коррозии металлов комплексного действия на основе продуктов коксохимии//Скрыпник Ю.Г., Васильева Н.В., Попов В.В., Дорошенко Т.Ф./Тез.докл. Всесоюзн. научно-тех. семинара "Теория и практи

ка разработки и применения комбинированных ингибиторов коррозии металлов", Днепродзержинск. 1989. С.15.

14. Coke and Coal Chemistry Products as the Corrosion Inhibitors of Metals//Скрыпник Ю.Г., Васильева Н.В., Попов В.В., Дорошенко Т.Ф./Abstr. of papers Int.Symp."Structure, Properties and Reactivity of Coal", Gliwice(Poland). 1989. P.118.

15. Ингибиторы коррозии металлов на основе коксохимических пиридиновых оснований//Скрыпник Ю.Г., Васильева Н.В., Попов В.В., Дорошенко Т.Ф./Тез.докл. Всесоюзн. совещ.-ярмарки "Современные средства и методы хим. защиты нефтепромышленного оборудования от коррозии и биокоррозии", Казань. 1989. С.23-24.

16. Количественные закономерности влияния заместителей в пиридине и хинолине на процесс ингибирования кислотной коррозии//Дорошенко Т.Ф., Ляшук С.Н./Тез.докл. II Всесоюзн.научно-практ.конф. молодых ученых-химиков, Донецк. 1990. С.62.

17. Ингибиторы коррозии на основе каменноугольных оснований. Строение, эффективность, свойства, применение//Скрыпник Ю.Г., Дорошенко Т.Ф., Васильева Н.В., Попов В.В./Тез.докл. I Конгресса Всесоюзн. ассоциации коррозионистов, Москва. 1992. С.145-146.

18. Nitrogenous Bases from Coal and Their Uses//Скрыпник Ю.Г., Васильева Н.В., Попов В.В., Дорошенко Т.Ф./Abstr. of papers Int. Symp. "Structure, Properties and Reactivity of Coal", Gliwice (Poland). 1992. P.70.

19. Исследование ингибирующей эффективности замещенных хинолинов в условиях сероводородной коррозии//Дорошенко Т.Ф., Жовнирчук В.М./Тез.докл. Междунар.конф.-выставки "Проблемы коррозии и противокоррозионной защиты конструкционных материалов. Коррозия-94", Львов. 1994. С.186.

20. Ингибиторы коррозии металлов на базе отходов коксохимического производства//Скрыпник Ю.Г., Васильева Н.В., Дорошенко Т.Ф./Тез.докл. Междунар.научно-тех. конф. "Новые материалы и технологии для защиты от коррозии", Пенза. 1995. С.62-63.

Всего 30 наименовань.

#### АННОТАЦИЯ

Дорошенко Т.Ф. Утилизация промышленных азотсодержащих отходов в ингибиторах коррозии металлов.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.26.05 - инженерная экология. Донбасская

государственная академия строительства и архитектуры, Макеевка, 1996.

Показана возможность решения задачи окружающей среды, защиты металлоконструкций от коррозии и ресурсосбережения путем утилизации азотсодержащих отходов коксохимической промышленности в эффективных ингибиторах коррозии комплексного действия. Установлены особенности механизма защитного действия пиридиновых и хинолиновых оснований, входящих в состав узких коксохимических фракций. Разработаны и внедрены ингибитор комплексного действия "Д-25" и ингибированные лакокрасочные покрытия "Д-25-А", "Д-25-В" для защиты металлооборудования, в том числе и на межоперационный период.

ABSTRACT

Doroshenko T.F. Utilization of industries nitrogen-containing wastes in inhibitors corrosion metals.

Thesis, Candidate of Sciences (Technik), speciality - Engineering Ecology. Donbass State Academy of Building and Architecture, Makeyevka, 1996.

The possibility of problem solving of environment preservation, protection of metal equipment from corrosion and also economy of resources by utilizing of nitrogen-containing waste materials of coke-chemical industry to effective complex inhibitors of corrosion has been shown. Peculiarities of mechanisms of protection activity of pyridines and quinolines bases, including in composition of narrow coke-chemical fractions have been established. It is worked out and introduced in industry the complex inhibitor "D-25" and varnish-dye covers with inhibit properties "D-25-A" for protection of metal equipment, including for interoperation period.

Ключові слова: утилізація промислових відходів, ресурсозбереження, інгібітори корозії, піридини, хіноліни, антикорозійні захисні покриття, механізм інгібіторного захисту.

