

Голтвяницкая, Т.А. Шаблій, Н.Д. Гомеля, С.С. Ставская // Вісник НТУУ «КПІ» Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2011. – № 2(8). – С. 87-92 4. *Гомеля Н.Д. Кондиционирование воды для ресурсосберегающих систем водопользования / Н.Д. Гомеля, Т.А. Шаблій, Ю.В. Носачева // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – № 4. – С. 55-58* 5. *Шаблій Т.А. Разработка эффективной технологии умягчения воды для промышленного водопотребления / Т.А. Шаблій, И.Н. Макаренко, Е.В. Голтвяницкая // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2010. – № 1. – С. 53-58* 6. *О.В. Голтвяницкая Електродіалізне отримання сірчаної кислоти та лугу з розчинів сульфату натрію / О.В. Голтвяницкая, Т.О. Шаблій, М.Д. Гомеля // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 3/6 (51). – С. 18-22*

Поступила в редколлегию 15.06.2012

УДК 620.193.44–661–94

Г.О ТАТАРЧЕНКО, докт.техн.наук, доц., Технологический институт
Восточноукраинского национального университета им. В. Даля,
Северодонецк,

И.Н. ШАПОВАЛОВА, канд.техн. наук, доц., Технологический институт
Восточноукраинского национального университета им. В. Даля,
Северодонецк,

Н.Ф. ТЮПАЛО, акад. УТА, докт. хим. наук, Технологический институт
Восточноукраинского национального университета им. В. Даля,
Северодонецк,

А.Г. АРХИПОВ, докт.техн.наук, доц., Технологический институт
Восточноукраинского национального университета им. В. Даля,
Северодонецк

АДСОРБЦИЯ БЕНЗБЕНАЗОЛОВ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

У статті проаналізовані адсорбційні властивості бензазолів в розчинах сульфатної кислоти середніх концентрацій і їх використання як інгібіторів кислотної корозії неіржавіючої сталі типу «12–18».

Ключові слова: адсорбція, бензазоли, сірчана кислота, корозія.

В статье проанализированы адсорбционные свойства бензбензазолов в растворах серной кислоты средних концентраций и их использование в качестве ингибиторов кислотной коррозии нержавеющей стали типа «12–18».

Ключевые слова: адсорбция, бензазоли, серная кислота, коррозия.

In the article adsorption properties of benzazolov in solutions of sulphuric acid of middle concentrations and their use are analyzed as inhibitors of acid corrosion of stainless steel of type «12–18».

Keywords: adsorption, benzazoly, sulphuric acid, corrosion.

1. Введение

В процессах синтеза органических соединений в кислых средах многие из них оказывают существенное влияние на коррозию металлов. При этом весьма часто наблюдается увеличение доли кислородной деполяризации в суммарной катодной реакции выделения водорода и восстановления кислорода, обуславливающей процесс коррозии. Обычно для гетероциклических

соединений, действующих только по блокировочному механизму доля кислородной деполяризации повышается при не слишком больших заполнениях поверхности [1]. Адсорбционное поведение на ртутном электроде ароматических и гетероциклических соединений, содержащих π -электронные связи исследовалось Бокрисом Дж. и Конуэйем Б., Фрумкиным А.Н., Антроповым Л.И. и Погребовой И.С., и многими другими авторами [2–6]. Выявлено, что бензазолы в зависимости от условий, могут проявлять свои свойства как активаторы или как ингибиторы коррозии. Характерное влияние на адсорбционное поведение органических веществ оказывает π - и n - электронное взаимодействие адсорбированных молекул с поверхностью электрода. Описанные в [2–6] исследования проводили в основном в слабокислых средах, тогда как технологические процессы получения, например, азолдикарбоновых кислот предусматривают наилучший выход продукции в растворах серных кислот средних концентраций, с начальной концентрацией бензбензазолов 1%–5% [7,8].

Цель работы – изучить адсорбционные характеристики бензазолов в растворах серной кислоты средних концентраций и влияние их на коррозию конструкционной нержавеющей стали.

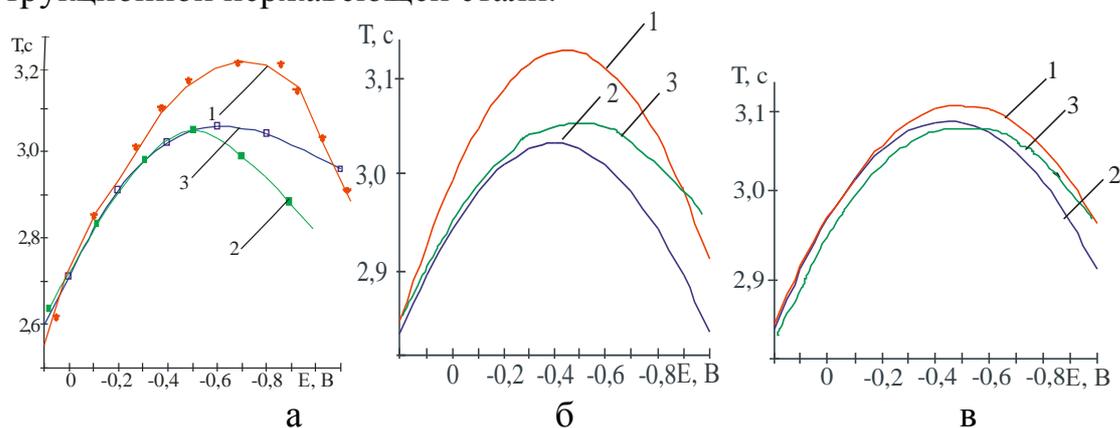


Рис.1. Электрокапиллярные кривые ртути в серной кислоте (кривые 1) разной концентрации с добавками 1% БИА (2), 1% БТА (3) $t=20^{\circ}\text{C}$; 20% H_2SO_4 ; б) 30% H_2SO_4 ; в) 40% H_2SO_4 .

2. Экспериментальная часть

Адсорбционные характеристики определяли на ртутном электроде в 20÷40%-ных растворах серной кислоты с добавлением 1% бензотриазол (БТА) и 1% бензимидазол (БИА), которые используются в производстве соответствующих азолдикарбоновых кислот. Электрокапиллярной характеристикой служил период капания ртути, определяемый с помощью электронного полярографа Р-1100 с параметрами электрода в воде $t_1=3,13$ с, $m=3,15$ мг/с. Электрод сравнения – каломельный.

Растворы деаэрировали, продувая очищенным азотом в течение 3 мин. Температура растворов 20, 40, 60°C поддерживалась при помощи термостата с точностью $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Экспериментальные данные обрабатывались с использованием пакета "MAPLE -7". Коррозионно-электрохимические исследования проводились на примере

нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Снимали поляризационные кривые (потенциостат П-5848) при скорости развертки 1,44 В/ч. Образцы готовили по стандартной методике и перед снятием поляризационных кривых их катодно поляризовали в течение 3 мин. током плотностью $i=10 \text{ А/м}^2$. Электрод сравнения хлорсеребряный (значения пересчитаны относительно шкалы н.в.э.). Гравиметрические исследования проводили по стандартной методике по четырем пяти образцам подготовленным согласно ГОСТ 9.506-87; скорость коррозии определялась как средняя величина.

3. Результаты и их обсуждения

Исследования, проведенные на ртутном электроде в 20%÷40% -ных растворах серной кислоты с БИА и БТА, указывают на различные зависимости адсорбционных характеристик от потенциала электрода (рис. 1). Для фоновых растворов серной кислоты максимум адсорбционной кривой в 20%-ном растворе достигается при потенциале 0,68 В, в более крепких средах он смещается в сторону положительных потенциалов, что связано с увеличением числа анионов SO_4^{2-} , которые восстанавливаются на поверхности металла. Кроме того с ростом концентрации серной кислоты наблюдается снижение максимального периода капания ртути и за счет большей адсорбции анионов среды.

Введение органических добавок, таких как БИА или БТА, значительно изменяют форму фоновой адсорбционной кривой. В присутствии БИА (рис.1, кривые 2), адсорбция происходит на нисходящей ветви электрокапиллярной кривой (ЭКК), что соответствует адсорбции катионов БИА, в результате чего потенциал нулевого заряда E_0 БИА, соответствующий максимальному периоду капания, смещается в сторону положительных потенциалов. Максимальный период капания с ростом концентрации кислоты немного снижается за счет того, что активность воды в растворе становится ниже и снижается число протонированных молекул БИА.

Форма кривой адсорбции БТА говорит о преимущественном взаимодействии нейтральных молекул с поверхностью ртутного электрода, снижение поверхностного натяжения идет в широкой области потенциалов. Интересно, что потенциал нулевого заряда отрицательнее на 0,05В относительно фонового раствора, что указывает на наличие дополнительно адсорбирующихся анионов. Возможно это проявление π -электронного взаимодействия бензольного кольца молекул БТА и экранирование ими действия H^+ .

Константы ионизации БИА $\text{pK}_a= 5,53$ и БТА $\text{pK}_a= 0,4$ различаются почти на шесть порядков, поэтому в 20% H_2SO_4 БТА практически не протонирован и находится в основном состоянии [9]. Различие в константе ионизации сказывается в том, что кривые с БИА в области отрицательно заряженной поверхности не обнаруживают десорбции в отличие от кривых с БТА. Молекулам БТА (по сравнению с БИА) свойственна большая π – дефицитность, что характеризует его способность к π -d взаимодействию с поверхностью металла и образованию слоистой защитной пленки плоско ориентированных ароматических молекул. Тогда как молекулы БИА – протонированы и имеют четко выраженный локализованный положительный заряд и для них более вероятна перпендикулярная ориентация в адсорбционном слое, а также способность

восстанавливаться на поверхности отрицательно заряженного металла. Согласно проведенным нами ранее расчетам [10], известно, что дипольные моменты молекул БИА и БТА в основном состоянии различаются в полтора раза, в области максимума ЭКК.

В 30% H_2SO_4 БИА более поверхностно-активна при положительных потенциалах E , при $E > 0$ адсорбция БИА и БТА одинакова. В случае БТА с увеличением концентрации H_2SO_4 с 30% до 40% приводит к снижению пограничного натяжения, однако, в отличие от БИА, максимум ЭКК смещается в сторону более отрицательных потенциалов. В 40%-ной H_2SO_4 молекулы БТА адсорбируются больше, чем молекул БИА. Влияние молекул БИА в коррозионном процессе следует ожидать при отрицательном заряде электрода, тогда как БТА вблизи нулевого заряда ртути ($-0,21$ В) и при $E > 0$. Доминирующим фактором их адсорбции на электроде является π -электронное взаимодействие, поскольку молекулам БТА. Об этом свидетельствует большее адсорбционное насыщение с БТА, чем с БИА при увеличении в среде концентрации бензбензазолов от 0,1% до 5% и согласие с литературными данными для других сред [3–5]. За счет плоской ориентации адсорбированных молекул защитное действие БТА выше, чем БИА.

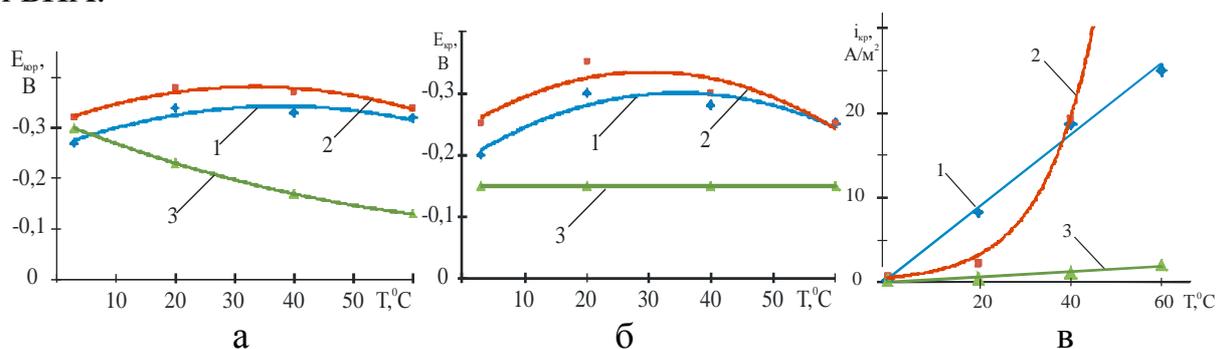


Рис.2. Электрохимические характеристики стали 12X18H10T в 20% H_2SO_4 (1) с добавками 1% БИА (2), 1% БТА (3): а) потенциал коррозии $E_{кор}$; б) критический потенциал $E_{кр}$; в) критические плотности токов $i_{кр}$.

С увеличением температуры до $40^\circ C$, $60^\circ C$ характер электрокапиллярных кривых относительно фона не изменяется, но адсорбционная способность БИА и БТА снижается во всей области потенциалов. Скорость снижения максимального периода капания (в точке нулевого заряда) для БИА выше, чем для БТА, т.е. десорбция бензимидазола выше и свидетельствует о преимущественном молекулярном взаимодействии с поверхностью электрода.

Полученные адсорбционные характеристики хорошо согласуются с данными электрохимического поведения в растворах серной кислоты с добавками бензазолов нержавеющей стали 12X18H10T, которая широко используется в химической промышленности в качестве конструкционной. Исследования поляризационных кривых ($E - \lg i$) стали 12X18H10T в 20% H_2SO_4 , показали, что в присутствии в растворе БИА при температуре $40^\circ C$ отсутствует область активного растворения. Хотя при температурах $20^\circ C$ и $60^\circ C$ появляется область активного растворения с дальнейшим образованием "катодной петли".

Введение БИА в 20% H_2SO_4 (рис.2, кривые 2) незначительно смещает потенциал коррозии $E_{кор}$ и критический потенциал $E_{кр}$ положительнее по сравнению с фоновым раствором (рис. 2 кривые 1), увеличивает критические токи коррозии $i_{кр}$, особенно, при температуре раствора выше при 40°C.

Введение БТА (рис.2 кривые 3) с ростом температуры практически не изменяется $E_{кр}$, а $E_{кор}$ смещается к нулевому значению потенциала относительно н.в.э., что приводит к значительному снижению влияния ионов водорода на скорость коррозии нержавеющей стали 12X18H10T, т.е. растет доля катодного контроля с участием кислорода. В таблице приведены гравиметрические данные скорости коррозии стали в разных средах, откуда видно, что с участие БТА сталь является стойкой и может быть использована в столь агрессивной среде как 20%-ная серная кислота.

На электрохимическое поведение нержавеющей стали 12X18H10T в 30%-ной H_2SO_4 при повышенной температуре, также существенное влияние оказывает тип вводимой органической добавки. Так введение БИА в аэрируемые растворы при $t = 40^\circ C$ снижает критический ток пассивации до $i_{кр.} = 6,32 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ плотность тока растворения в пассивном состоянии до $i_{п.} = 4,31 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. При увеличении температуры до 60°C (рис.3) отрицательное влияние БИА нарастает и характеризуется в увеличением плотности токов растворения. Влияние БТА на электрохимическое поведение стали 12X18H10T в тех же коррозионных условиях

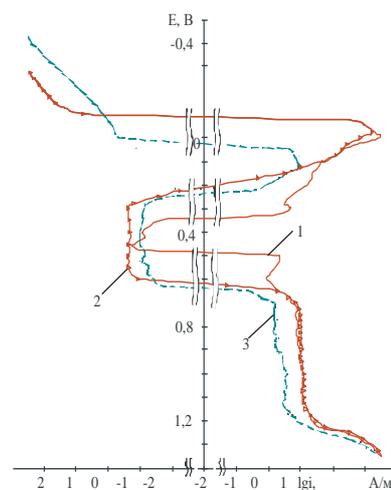


Рис.3. Поляризационные кривые стали 12X18H10T в 30% H_2SO_4 (кривая 1) $t = 60^\circ C$ и с добавками 2 – 1% БИА; 3 – 1% БТА

(рис.3) отличается степенью защиты. Так при 40 и 60°C с введением БТА $i_{п.кр.}$ уменьшается по сравнению с фоновыми растворами в 945 раз, $i_{п.}$ уменьшается – в 2,5 раза.

Таблица- Скорости коррозии стали 12X18H10T при $t = 20^\circ C$

N п/п	Среды	К, мм/год
		аэрируемые
1	20% H_2SO_4	4,330
2	20% H_2SO_4 + 1% БИА	2,850
3	20% H_2SO_4 + 1% БТА	0,010
4	20% H_2SO_4 + 5% БИА	0,006

В присутствии БТА на поляризационных кривых заметно сужается площадь анодной петли и увеличивается область пассивного состояния стали. Лучшее защитное действие молекул БТА, чем БИА объясняется их адсорбционными свойствами. С увеличением температуры потенциал коррозии сдвигается в сторону положительных значений и, согласно полученным электрокапиллярным кривым, молекулы БИА десорбируются с поверхности металла, тормозящее действие БИА прекращается, и процесс растворения стали 12X18H10T идет

практически с той же скоростью, что и в чистом растворе — анодные поляризационные кривые в области высоких анодных токов совпадают. В то время как БТА при незначительном положительном заряде поверхности могут адсорбироваться, замедляя коррозионный процесс.

При высокой температуре протонированная форма БТА оказывает меньшее ингибирующее воздействие на металл, больше влияет хемадсорбция, которая сравнительно невелика, снижается общее положительное влияние, скорость коррозии увеличивается по сравнению с растворами с БТА.

4. Выводы

Адсорбционные, гравиметрические и электрохимические исследования стали 12Х18Н10Т в растворах серной кислоты средних концентраций выявили, что:

– бензотриазол является ингибитором смешанного типа. При положительной поляризации электрода и нулевом заряде молекулы адсорбируются на поверхности металлов π – зарядом кольца. При увеличении температуры ингибирующее действие бензотриазола снижается, в большей степени за счет теплового движения молекул, в результате чего повышается доля кислородной деполяризации;

– бензимидазол является ингибитором анодных процессов из-за его протонизации и высокого дипольного момента, он эффективнее действует при отрицательной поляризации электрода или на металлы с большим числом катодных участков. Константа ионизации БИА намного выше и потому при отрицательном заряде электрода он в отличие от БТА не десорбируется. По этой же причине с повышением концентрации кислоты локализованный положительный заряд в молекуле БИА усиливает ее отталкивание от положительно заряженного электрода и сближается с фоновой электрокапиллярной кривой.

– Увеличение температуры сред существенно снижает адсорбционную способность бензимидазола, за счет теплового движения молекул и активации восстанавливающей способности молекул.

– Можно рекомендовать нержавеющую сталь типа «12–18» как коррозионно–стойкую в растворах серной кислоты средних концентраций в присутствии бензотриазола в качестве ингибитора. Следует отметить возможность применения анодной защиты к данной стали в растворах с бензимидазолом.

Список литературы: 1. Антропов Л.И. Формальная теория действия органических соединений на электродах. // ЗМ. – 1977. Т.13. – № 4. – С. 387. 2. Волошин В.Ф. Строение и ингибирующее действие производных бензимидазола / В.Ф. Волошин, О.П. Голосова, Л.А. Мазалевская // Защита металлов. – 1988. – Т.24. – С.665–666. 3. Маковой Г.Л. Влияние производных бензимидазола на коррозионно–электрохимическое поведение железа / Г.Л. Маковой, И.Н. Курмакова, Л.Д. Керись // Защита металлов. – 1985. – Т.21. – С.632–635. 4. Червинская А.Ю. Ингибирование кислотной коррозии сталей замещенными бензимидазолами различного строения / А.Ю. Червинская, А.Б. Шеин, А.Н.Вдовиченко [и др] // Защита металлов. – 1990. – Т.26. – С.665–667. 5. Погребова И.С. Каталитическое выделение водорода на цинке в присутствии бензотриазола и его подавление ионами кальция / И.С. Погребова, Л.И. Антропов, А.А.Бабич [и др] // Электрохимия. – 1990. –Т.26. –№6. –С.825–829. 6. Антропов Л.И. Связь между адсорбцией органических соединений и их влияние на коррозию металлов в кислых

средах / Л.И. Антропов, И.С. Погребова // Итоги науки и техники. – М. –1973 . –Серия коррозия и защита от коррозии. – Т.2. –С. 27–112. **7.** Тюпало Н.Ф. Реакции гетаренов с озоном: дисс. докт. хим. наук: 05.17.05 / Тюпало Николай Федорович. – М., 1987. – 212 с. **8.** Степанян А.А. Окисление бензбензозолов озоном: дис. канд. хим. наук: 05.17.05 / Степанян Агасий Агасиевич. –М.–1983.–128 с. **9.** Физические методы в химии гетероароматических соединений. / Под ред. А.Р. Катрицкого –М.: –Л. – Химия. –1966. – 656 с. **10.** Татарченко Г.О. Электронные плотности и адсорбционные свойства пиридин–N–оксидов в уксуснокислом растворе. / Г.О. Татарченко, И.Н. Шаповалова, А.Л. Бродский, Н.Ф.Тюпало//Вісник Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля", 2007. –№5(111). – Ч.2. – С. 114–118.

Поступила в редколлегию 12.06.2012

УДК 628.03

Я.В. РАДОВЕНЧИК, м.н.с., НТУУ «КПІ», Київ,

В. М. РАДОВЕНЧИК, докт. техн. наук, проф., НТУУ «КПІ», Київ

ВИКОРИСТАННЯ МАТЕРІАЛІВ З КАПІЛЯРНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ДЛЯ РОЗДІЛЕННЯ ВОДИ ТА НАФТОПОДУКТІВ

В роботі представлені результати досліджень процесів видалення нафтопродуктів з водного середовища за допомогою матеріалів з капілярними властивостями. На прикладі системи бензин-вода досліджено ряд капілярних матеріалів. Запропоновано схему капілярного фільтру для розділення нафтопродуктів та води.

Ключові слова: капілярний фільтр, нафтопродукти, розділення, очищення води.

В работе представлены результаты исследований процессов удаления нефтепродуктов из водной среды с помощью материалов с капиллярными свойствами. На примере системы бензин-вода исследовано ряд капиллярных материалов. Предложено схему капиллярного фильтра для разделения нефтепродуктов и воды.

Ключевые слова: капиллярный фильтр, нефтепродукты, разделение, очистка воды.

The results of researches of petrochemical removal processes from water using materials with capillary properties are presented in this article. The group of capillary materials was investigated based on gasoline-water system. New capillary filter scheme for petrochemical and water separation was proposed.

Keywords: capillary filter, petrochemical, separation, water treatment.

1. Вступ

На сьогоднішній день нафтопереробна галузь є однією з найбільш розвинених галузей хімічної промисловості. З кожним роком зростають об'єми видобутку нафти, що зумовлене інтенсивним збільшенням споживання різноманітних нафтопродуктів. В свою чергу, використання значної кількості продуктів переробки нафти супроводжується серйозним забрудненням навколишнього середовища. Найбільшого негативного впливу зазнає гідросфера. Періодичні аварійні скиди нафти в водні об'єкти призводять до катастрофічних наслідків для флори та фауни, що на десятиліття змінює стан природних екосистем. При цьому негативним фактором є не лише розчинення органічних речовин у водному середовищі, а й накопичення їх на поверхні чи на дні та утворення високодисперсних емульсій в товщі водного масиву. Від такого виду забруднення потерпають всі мешканці гідросфери та споживачі води, починаючи від найпростіших і закінчуючи людиною [1]. Відсутність ефективних, досконалих, а головне – малозатратних методів та технологій видалення нерозчинених нафтопродуктів з водного середовища є досить гострою проблемою. Тому розробка нових методів представляє сьогодні досить важливий