

УДК 620.197

Г.О.Татарченко, И.Н.Шаповалова, К.В.Черкас,  
Ж.Г.Макарова

## КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ 08Х17Т В ОЗОНИРУЕМЫХ РАСТВОРАХ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ПИРИДИНАМИ

Изучены потенциодинамические данные поведения стали 08Х17Т в озонируемых растворах уксусной кислоты с пиридинами. Сталь можно использовать как конструкционную в озонируемых средах с пиридинами или при активном перемешивании среды.

В настоящее время наиболее эффективным методом получения пиридиндикарбоновых кислот и N-оксидов пиридина, исходного сырья в синтезе фармацевтических препаратов, полиэфиров, является окисление моно- и диметилгомологов пиридина озоном в водных растворах с добавками уксусной кислоты [1]. Для обеспечения этих процессов в промышленности необходим подбор конструкционных материалов и изучение их коррозионно-электрохимического поведения.

Исследования проводили при температурах 20, 40°С в трехэлектродной стеклянной ячейке с помощью потенциостата П-5848. Скорость развертки потенциала 1,44 В/ч. Электрод сравнения – хлор-серебряный, вспомогательный электрод – платина, рабочий – сталь 08Х17Т. Поверхность рабочего электрода очищали наждачной бумагой до шероховатости  $R_a=2,5$  и обезжиривали ацетоном «хх», перед снятием поляризационных кривых осуществляли катодное активирование током плотностью 0,1 А/м<sup>2</sup> в течение 3 мин. Рабочий раствор – водный раствор 5%-ной уксусной кислоты, в присутствии 4 % пиридина ( $C_5H_5N$ ) или 4 % 2,6-диметилпиридина ( $C_7H_9N$ ). Озонировали растворы на лабораторной установке путем пропускания озоно-воздушной смеси через рабочий объем ячейки со скоростью 10 л/ч. Концентрация озона в газовой фазе составляла 1,0 · 10<sup>-4</sup> моль/л.

В 5%-ной уксусной кислоте (фоновый раствор) на потенциодинамической поляризационной кривой стали 08Х17Т наблюдается два максимума в области анодных токов при -0,3 В и 1,05 В (рис.1, кривая 1). Величины критического потенциала  $\phi_{kp}$  и критической плотности анодного тока  $i_{kp}$  приведены в таблице для области активного растворения. При увеличении температуры от 20°С до 40°С, плотность тока увеличивается в среднем на  $\Delta i = 0,25$  А/м<sup>2</sup> (рис.1, кривая 2)

Таблица 1 – Электрохимические параметры стали 08Х17Т, при температуре 20°С.

Среда	Аэрированная			Озонированная		
	$\phi_{kor}$ , В	$\phi_{kp}$ , В	$i_{kp}$ , А/м <sup>2</sup>	$\phi_{kor}$ , В	$\phi_{kp}$ , В	$i_{kp}$ , А/м <sup>2</sup>
5% CH <sub>3</sub> COOH	-0,48	-0,30	1,22	-0,43	-0,35	0,83
5% CH <sub>3</sub> COOH + 4% C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	-0,32	-0,30	0,072	-0,24	-0,20	0,036
5% CH <sub>3</sub> COOH + 4% C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	-0,47	-	-	-0,32	-0,20	0,018

Введение озона в фоновый раствор практически не изменяет начальный ход кривой, на участке активного растворения величина плотности тока близка к значению, полученному в аэрированном фоновом растворе при t=20°С и 40°С (рис.1, кривые 3,4) начиная с потенциала - 0,2 В, под воздействием озона

происходит резкий сдвиг анодной поляризационной кривой в область малых катодных токов с образованием «катодной петли» в интервале потенциалов  $-0,05 \div 0,2$  В при  $t=20^\circ\text{C}$  и  $0,0 \div 0,15$  В при  $t=40^\circ\text{C}$ . Можно отметить также совпадение максимумов тока при  $\varphi = 1,05$  В, а так же снижение токов в озонируемом растворе при  $t=40^\circ\text{C}$ .

Активное перемешивание озонируемых сред позволяет перевести сталь 08Х17Т в состояние устойчивой пассивности и определяет, что лимитирующей стадией деполяризации озоном является диффузионный процесс.

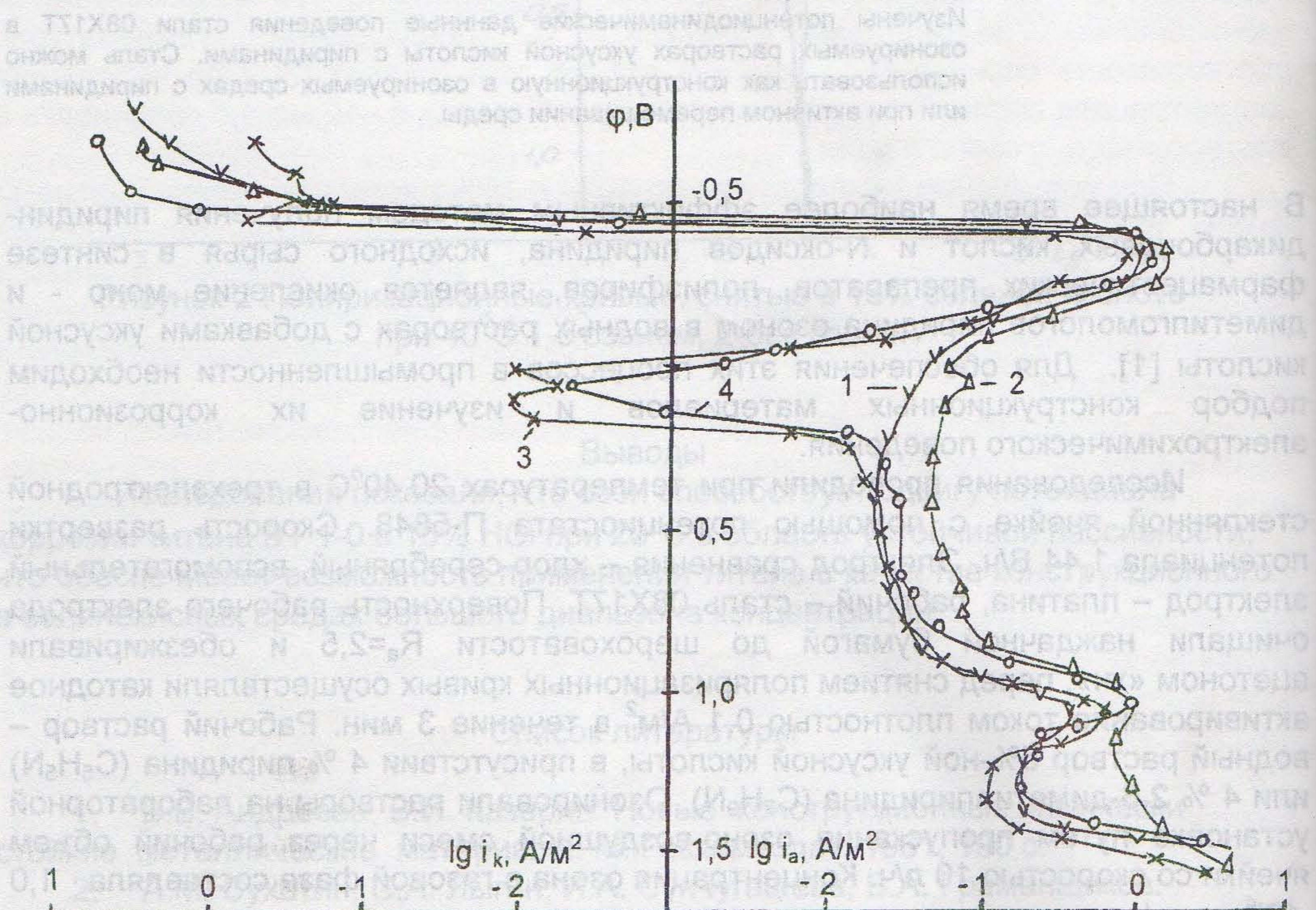


Рисунок 1 – Поляризационные кривые стали 08Х17Т в 5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при температуре 20°C – кривые 1,3; при температуре 40°C – кривые 2,4. Кривые 4,3 сняты в присутствии озона.

Пиридин – слабое основание и проявляет катализическую активность при восстановлении ионов водорода. В водных растворах кислот протолитическое равновесие сдвинуто в сторону образования катионов пиридиния  $\text{PyH}^+$ , поэтому пиридины являются хорошими ингибиторами кислотной коррозии как за счет связи атома азота – металл, так и  $\pi$ -электронного взаимодействия [2].

Присутствие 4%  $C_5H_5N$  в водном растворе уксусной кислоты снижает значения критических токов до малых величин, смещает потенциал коррозии  $\Phi_{кор}$  на 0,16 В в сторону положительных потенциалов (рис.2, кривые 1,2).

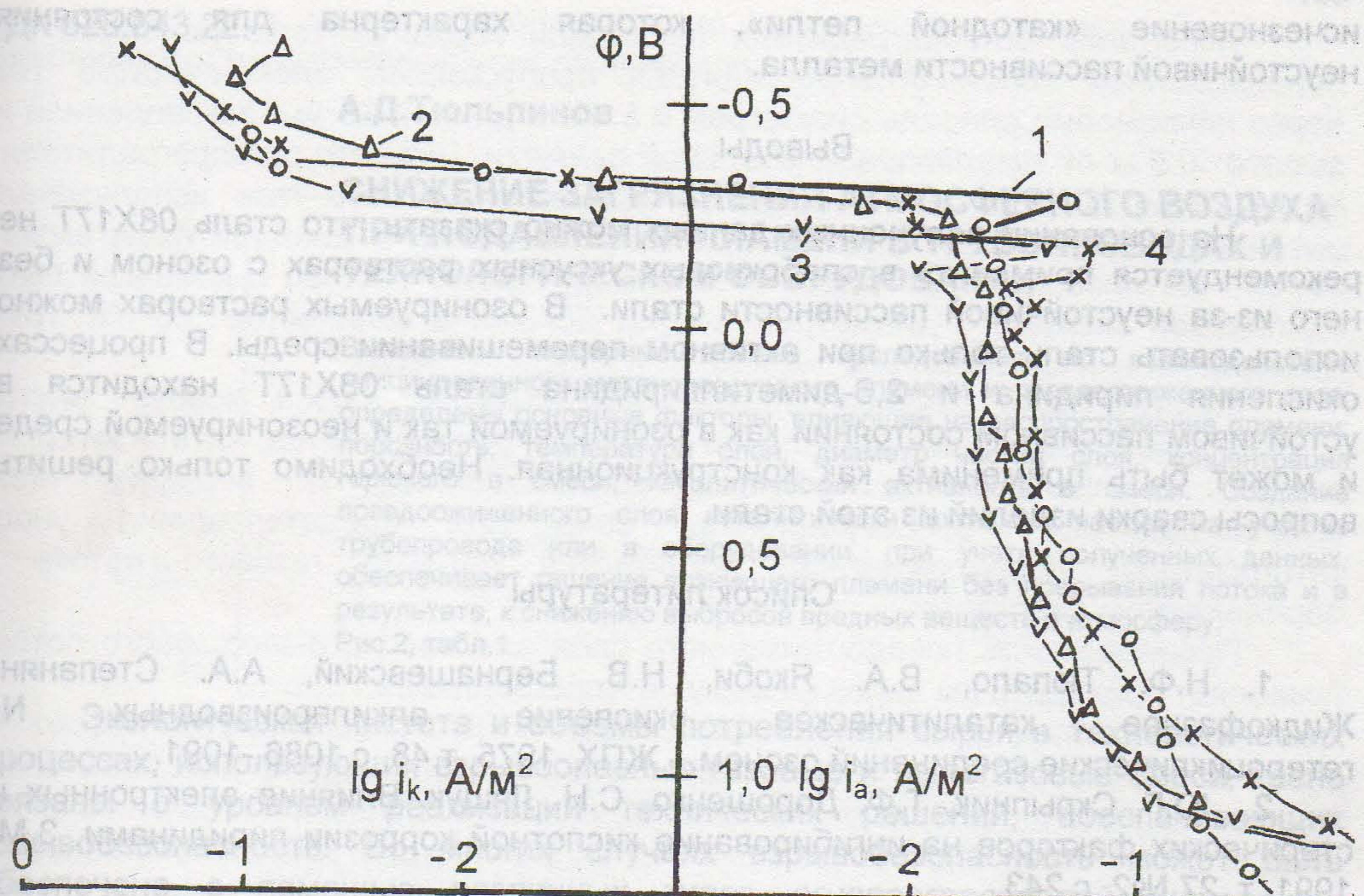


Рисунок 2 – Поляризационные кривые стали 08Х17Т в 5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в присутствии:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  – кривые 1,3;  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$  – кривые 2,4. Кривые 4,3 сняты в присутствии озона.

Присутствие 4%  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$  в фоновом растворе способствует наступлению пассивности и немного снижает анодные токи;  $\Phi_{\text{кор}}$  практически не изменяется. Это можно объяснить более локализованным положительным зарядом в молекуле  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  по сравнению с  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$  и, соответственно, лучшем защитном действии при отрицательно заряженной поверхности электрода и немного худшем – при положительных потенциалах.

Взаимодействие атома азота кольца с металлом не является определяющим при адсорбции молекул ингибитора на поверхности металла. Азотсодержащие гетероциклы могут удерживаться на поверхности металла за счет как адсорбционной связи атом-металл, так и  $\pi$ -электронного взаимодействия [3]. При небольших заполнениях, насыщенные циклические системы, содержащие единственный центр адсорбции – гетероатом, ориентируются вертикально, а соответствующие ароматические системы – параллельно поверхности.

При озонировании гомологов пиридина в водных средах первичным актом является прямая атака озона на гетероатом, что должно сказываться на снижении ингибирующих свойств гомологов пиридина, и также на снижении коррозионных свойств.

Введение органических добавок в озонируемых фоновый раствор дает больше смещение  $\Phi_{\text{кор}}$  в положительную сторону. В случае с  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  снижаются анодные токи, с  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$  – увеличиваются в среднем на  $\Delta t = 0,5 \text{ A/m}^2$  и появляется область активного растворения (рис.2, кривые 3,4). Это еще раз подтверждает различную адсорбционную способность пиридина и диметилпиридина, а так же различие в их ингибирующем действии. В целом токи коррозии малы и не вызовут быстрого растворения стали 08Х17Т. Существенным является

исчезновение «катодной петли», которая характерна для состояния неустойчивой пассивности металла.

### Выводы

На основании полученных данных можно сказать, что сталь 08Х17Т не рекомендуется применять в слабокислых уксусных растворах с озоном и без него из-за неустойчивой пассивности стали. В озонируемых растворах можно использовать сталь только при активном перемешивании среды. В процессах окисления пиридина и 2,6-диметилпиридина сталь 08Х17Т находится в устойчивом пассивном состоянии как в озонируемой так и неозонируемой среде и может быть применима как конструкционная. Необходимо только решить вопросы сварки изделий из этой стали.

### Список литературы

1. Н.Ф. Тюпало, В.А. Якоби, Н.В. Бернашевский, А.А. Степанян. Жидкофазное катализитическое окисление алкилпроизводных N-гетероциклических соединений озоном. - ЖПХ, 1975, т.48, с.1086 -1091.
2. Ю.Г. Скрыпник, Т.Ф. Дорошенко, С.Н. Лящук. Влияние электронных и стерических факторов на ингибиование кислотной коррозии пиридинами. З.М. 1991, т. 27 №2, с.243.
3. Ю.Г. Скрыпник, Т.Ф. Дорошенко, С.Н. Лящук. Влияние электронных и стерических факторов на ингибиование кислотной коррозии пиридинами. З.М. 1991, т. 27 №2, с.243.