

УДК 620.196

СИНТЕЗ АЗОЛДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ ОЗОНА. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Г.О. Татарченко, к.т.н., К.В. Черкас, В.С. Новицкий, д.т.н.*

Северодонецкий технологический институт Восточнoукраинского
национального университета им. Владимира Даля,

*НТУ «Киевский политехнический институт»

Исследовано коррозионно-электрохимическое поведение конструкционных сталей в модельных условиях синтеза азолдикарбонoвых кислот в присутствии озона. Изучены адсорбционные характеристики окисляемых органических веществ и их действие на исследуемые стали как в присутствии озона, так и без него. Установлено неоднозначное влияние озона и органических добавок на коррозию конструкционных материалов. Даны рекомендации по использованию сталей, сплавов и их сварных соединений в модельных условиях синтеза азолдикарбонoвых кислот в присутствии озона.

Досліджено корозійно-електрохімічне поведіння конструкційних сталей у модельних умовах синтезу азолдикарбонoвих кислот у присутності озону. Вивчені адсорбційні характеристики органічних речовин, що окисляються, і їхня дія на досліджувані сталі як у присутності озону, так і без нього. Встановлено неоднозначний вплив озону й органічних добавок на корозію конструкційних матеріалів. Надані рекомендації щодо використання сталей, сплавів і їхніх зварних з'єднань у модельних умовах синтезу азолдикарбонoвих кислот у присутності озону.

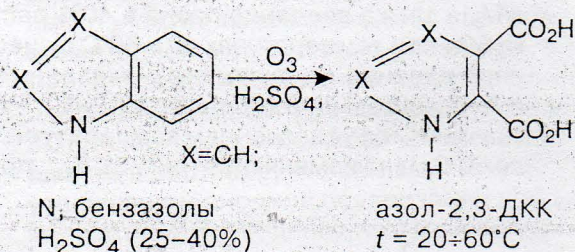
Современные методы получения азолдикарбонoвых кислот основаны на использовании озона в качестве окислителя углеводов [1–3]. Их применяют в производстве продуктов тонкого органического синтеза — полимерных материалов и фармацевтических препаратов. Новые методы имеют экономический эффект по сырьевым и энергетическим затратам и рекомендованы для промышленного внедрения. Для внедрения новых методов в промышленность необходимо знать коррозионную стойкость конструкционных металлов в сложных технологических условиях, где наряду с агрессивной средой и повышенной температурой присутствует сильнейший окислитель — озон.

Первичные сведения по проблеме изучения влияния озона на коррозию [4, 5] были ограничены. Начальный подбор материалов к процессам синтеза в присутствии озона был сделан по нижним граничным условиям концентрации серной кислоты [6], тогда как технологические процессы предусматривают наилучший выход продукции в растворах серной кислоты средних концентраций.

Цель работы — исследование и подбор конструкционных материалов для сложных коррозионных систем технологического процесса синтеза азолдикарбонoвых кислот в присутствии озона.

Согласно технологическим процессам получения азолдикарбонoвых кислот были проведены исследования коррозионно-электрохимического поведения сплава Хастеллой-В и нержавеющей сталей 12Х18Н10Т, 06ХН28МДТ в озонируемых 30–40% растворах H_2SO_4 с до-

бавлением 1% бензотриазола (БТА) и 1% бензимидазола (БИА) при температурах 20–60°C. Схема реакций получения азолдикарбонoвых кислот путем окисления озоном соответствующих азолов:



Озонировали растворы, пропуская через рабочий объем ячейки озono-воздушную смесь со скоростью 0,06 м³/ч. Концентрация озона в газовой фазе составляла 0,1 моль/м³. Потенциодинамические исследования проводили с помощью потенциостата П-5848 по стандартной методике со скоростью развертки потенциала 1,44 В/ч (потенциалы пересчитаны по шкале н.в.э.). Потенциостатические измерения проводились с помощью IBM — совместимого компьютера, снабженного АЦП-ЦАП ADDA-14 картой (производство FLYTECH technology Co.) и устройством электронного масштабирования снимаемого сигнала, что позволило снимать и регистрировать быстротекающие электрохимические процессы на рабочем электроде. Образцы обрабатывали по стандартной методике и перед снятием поляризационных кривых катодно поляризовали 3 минуты током плотностью $i = 10 \text{ A/m}^2$. Скорость коррозии сталей определяли по потере массы образцов, погруженных в рабочие растворы на 100 ч.

Известно [7], что БТА и БИА являются поверхностно — активными веществами (ПАВ) и, в зависимости от условий реакции, могут выступать как активаторы или ингибиторы коррозии. Исследования в 20% H_2SO_4 показали, что в области электрокапиллярного нуля доминирующим фактором их адсорбции на электроде является π -электронное взаимодействие. Дипольные моменты молекул БИА и БТА в основном состоянии одинаковы, однако 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 (рис. 1) локализованный положительный заряд в молекуле БИА усиливает ее отталкивание от положительно заряженного электрода и сближается с фоновой электрокапиллярной кривой (ЭКК).

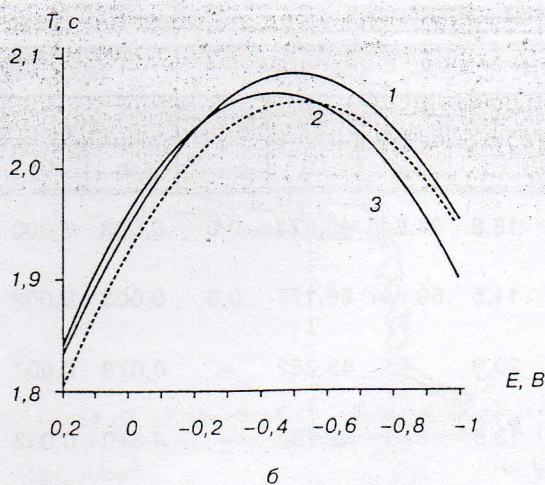
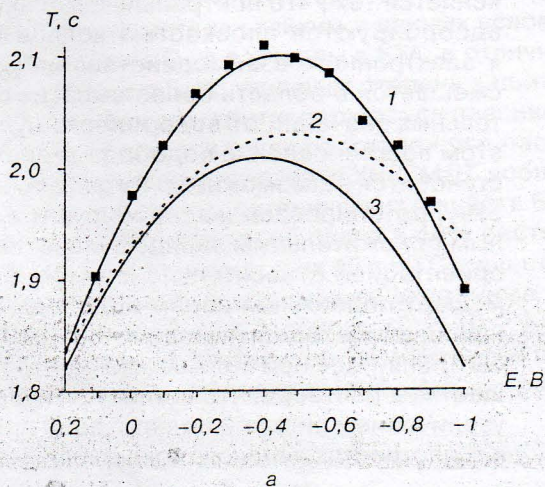


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые ртути при 20°C в растворах H_2SO_4 : 1 — без добавок, 2 — с добавкой 1% БИА, 3 — с добавкой 1% БТА; а) 30% H_2SO_4 , б) 40% H_2SO_4

Согласно рис. 1 адсорбция БИА и БТА на поверхности ртутного электрода в H_2SO_4 осуществляется по-разному. В случае БИА идет адсорбция катионов на нисходящей ветви ЭКК, максимум ее смещен к положительным потенциалам как в 30%, так и в 40% растворах H_2SO_4 . Максимальный период капания T_{max} в 30% H_2SO_4 в присутствии БИА меньше, чем в 40% H_2SO_4 , т.е. число адсорбированных катионов БИА в 30% H_2SO_4 больше, а, следовательно, выше степень защиты. В 40% H_2SO_4 конкурирующая сила кулоновского взаимодействия катиона БИА и аниона SO_4^{2-} практически вытесняет катионы БИА с поверхности электрода. Потенциал нулевой точки E_0 , соответствующий максимальному периоду капания в 40% H_2SO_4 , смещен на 0,05 В в более отрицательную область относительно E_0 в 30% H_2SO_4 . Адсорбция БИА не возрастает, а, наоборот, уменьшается. В случае адсорбции БТА форма кривой говорит о взаимодействии нейтральных молекул с ртутным электродом. Уменьшается период капания вблизи максимума ЭКК, т.е. при малых зарядах электрода. Интересно, что потенциал нулевого заряда уменьшается на 0,05В относительно фонового раствора 30–40% H_2SO_4 , что говорит о дополнительно адсорбирующихся анионах. Возможно это проявление π -электронного взаимодействия бензольного кольца молекул БТА и экранирование ими действия H^+ . Однозначно можно сказать, что молекулы БТА в 40% H_2SO_4 адсорбируются в большей степени, чем молекулы БИА. Следовательно, защитное действие БИА можно ожидать при отрицательном заряде электрода, тогда как БТА — вблизи нулевого заряда и при небольшом положительном заряде.

Сплав Хастеллой-В не пассивируется в 40% растворах H_2SO_4 и при 60°C с добавками 1% БИА и 1% БТА, его электрохимические характеристики не изменяются (рис. 2). При введении

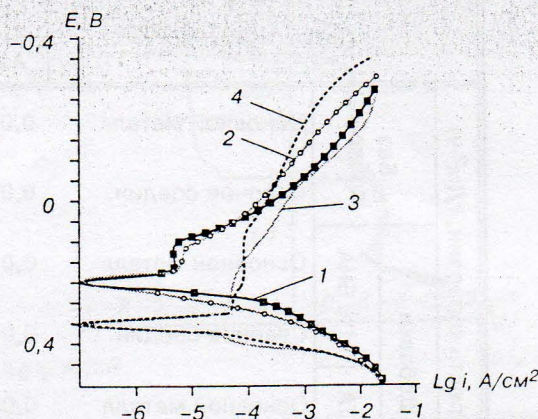


Рис. 2. Поляризационные кривые сплава Хастеллой-В в 40%-ной H_2SO_4 при 60°C: 1, 2 — аэрируемые растворы; 3, 4 — озонируемые растворы; 1, 3 — с добавкой 1% БИА; 2, 4 — с добавкой 1% БТА

O_3 в растворы H_2SO_4 увеличивается $E_{кор}$ на 0,03 В, при этом $E_{кор}$ повышается под влиянием БИА на 0,05 В относительно БТА. Но в целом электрохимическое влияние БИА и БТА на сплав Хастеллой-В как в аэрируемых, так и в озонируемых растворах подобно и обе органические добавки заметного воздействия на данный сплав не оказывают. Проведенные гравиметрические исследования подтверждают данные выводы. Коррозионная устойчивость Хастеллой-В и его сварных соединений при 60°C существенно не отличается как с добавками БИА и БТА, так и без них (таблица). Материалы являются стойкими в данных условиях — 4–5 баллов по 10-ти балльной шкале. Хотя скорость коррозии в модельных растворах с БИА незначительно меньше, а с БТА больше, чем в фоновых растворах. С введением O_3 устойчивость сплава в фоновых и модельных растворах ухудшается в 10–20 раз и сплав из разряда стойких переходит в разряд пониженно-стойких — 6–7 баллов. Замедляющее коррозию влияние БИА и ускоряющее влияние БТА в озонируемых растворах, также как и в аэрируемых, сохраняется, но, очевидно, адсорбция данных органических добавок на данном сплаве столь незначительна, что существенного влияния на коррозию сплава эти добавки не оказывают.

На электрохимическое поведение нержавеющей стали 12Х18Н10Т в 30% H_2SO_4 при повышенной температуре существенное влияние оказывает тип вводимой органической добавки, а также барботирование O_3 . Так, введение БИА в аэрируемые растворы при 40°C снижает критический ток пассивации $i_{п.кр.}$ в 2,5 раза и плотность тока растворения в пассивном со-

стоянии i_p в 1,1 раз (рис. 2). При добавлении O_3 в фоновый раствор $i_{п.кр.}$ снижается в 1,8 раза. Положительный защитный эффект в электрохимическом поведении стали 12Х18Н10Т в 30% H_2SO_4 при 40–60°C (уменьшение критического тока пассивации и плотности тока растворения в пассивном состоянии) достигается только при совместном действии O_3 и БИА.

С введением БТА $i_{п.кр.}$ уменьшается по сравнению с фоновыми растворами в 945 раз при добавлении O_3 степень влияния БТА уменьшается, т.е. в отличие от БИА, БТА имеет большее положительное влияние, а O_3 при повышенных температурах только уменьшает действие БТА, но все же совместное влияние БТА и O_3 оказывает позитивное воздействие на электрохимическое поведение стали 12Х18Н10Т по сравнению с фоновыми растворами. Очевидно, более высокое защитное действие на сталь молекул БТА по сравнению с БИА объясняется тем, что нейтральные молекулы БТА адсорбируются плоскостью кольца за счет π -электронного взаимодействия и $E_{кор}$ стали смещается в область более высоких положительных значений от водородного нуля и при этом восстановление водорода теоретически становится невозможным. Тогда как молекулы БИА протонированы и адсорбируются локальным положительным зарядом с вертикальной ориентацией относительно электрода, что не мешает подвижным ионам водорода восстанавливаться. Защитное действие БИА могло бы проявиться при большей концентрации вещества в растворе, что согласуется с [6, 7]. С увеличением анодной поляризации при высоких плотностях анодного тока в кислых раство-

Скорость коррозии сплавов в растворах H_2SO_4 при 60°C в фоновых и в модельных растворах

| Металл | | Хастеллой-В | | z^* | 12Х18Н10Т | | z | 06ХН28МДТ | | z | | |
|--|-------------|-----------------|-----------------|-------|-----------|--------|--------|-----------|-------|-------|-------|-----|
| | | 40 | | | 30 | | | 40 | | | | |
| | | Аэр. | O_3 | | Аэр. | O_3 | | Аэр. | O_3 | | | |
| Скорость коррозии, г/(м ² ·ч) | Без добавок | Основной металл | 0,018 | 0,336 | 18,8 | 54,841 | 43,677 | 0,8 | 0,003 | 0,002 | 0,6 | |
| | | Сварное соедин. | 0,047 | 0,545 | 11,5 | 69,047 | 56,177 | 0,8 | 0,003 | 0,002 | 0,8 | |
| | Добавки | 1% БИА | Основной металл | 0,013 | 0,263 | 20,0 | - | 43,262 | - | 0,079 | 0,001 | 0,0 |
| | | | Сварное соедин. | 0,041 | 0,428 | 10,5 | - | 49,765 | - | 0,079 | 0,033 | 0,4 |
| | | 1% БТА | Основной металл | 0,049 | 0,687 | 14,0 | 0,010 | 0,015 | 1,5 | 0,002 | 0,001 | 0,4 |
| | | | Сварное соедин. | 0,097 | 1,184 | 12,2 | 0,011 | 0,034 | 3,0 | 0,002 | 0,001 | 0,5 |

*z — озонируемые/аэрируемые растворы.

рах 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. Возможно, удаление молекул БИА с поверхности электрода идет также вместе с ионизирующимися атомами металла, скорость адсорбции ингибитора при этом становится меньше скорости его десорбции.

Коррозионное поведение стали 12X18H10T при температуре 60°C в фоновых и модельных растворах оказывается мало зависящим от процесса озонирования, т.е. данная сталь совершенно нестойка в 30% растворах H₂SO₄, а озонирование немного снижает скорость коррозии (см. таблицу). Добавление БИА практически не меняет общей картины, коррозионный процесс остается быстротекущим. Введение БТА в фоновый раствор значительно улучшает коррозионные характеристики стали 12X18H10T и делает данный металл стойким в данных условиях, добавление O₃ в растворы с БТА, в отличие от растворов с БИА, ухудшает степень защиты.

На величину критических токов пассивации $i_{п.кр}$ и плотности токов растворения в пассивном состоянии $i_{п}$ сплава 06ХН28МДТ добавление исследуемых органических веществ БИА и БТА, а также введение озона в 40% растворы H₂SO₄ при температурах 40 и 60°C существенного влияния не оказывают. Указанные токи имеют небольшие (порядка 10⁻⁵–10⁻⁶ А/см²) значения и с увеличением температуры от 40° до 60°C мало изменяются (рис. 3), E_{кор} при вве-

дении в фоновый раствор органических добавок на 0,5±0,6 В повышается. Барботирование O₃ через растворы, содержащие БИА и БТА, смещает E_{кор} на 0,3±0,4 В в сторону более низких отрицательных значений, а значение E_{кор} остается в области положительных значений и коррозия данного сплава протекает с кислородной деполяризацией. Увеличение температуры с 40° до 60°C вызывает образование и увеличение площади катодной петли, при этом уменьшается область активного анодного растворения и сужается область пассивного состояния. В целом, электрохимическое поведение данного сплава с введением O₃ улучшается, т.к. уменьшается область активного растворения, а изменение E_{кор} под воздействием O₃ в сторону отрицательных значений не вызывает ухудшения коррозионных свойств, т.к. сплав пассивируется.

Сплав 06ХН28МДТ и его сварные соединения являются весьма стойкими (2÷3 балла) в 40% фоновых растворах H₂SO₄ и с добавкой БТА при 60°C (таблица), при этом озонирование повышает высокую устойчивость данного сплава и его степень защиты. Однако добавление в фоновые растворы БИА заметно снижает стойкость сплава, переводя его из группы «весьма стойких» в «стойкие». Введение O₃ также способствует улучшению коррозионной устойчивости, но все же скорость коррозии сварных соединений остается сравнительно высокой, что указывает на отрицательное влияние на коррозионную стойкость данного сплава добавки БИА. Таким образом, в модельных

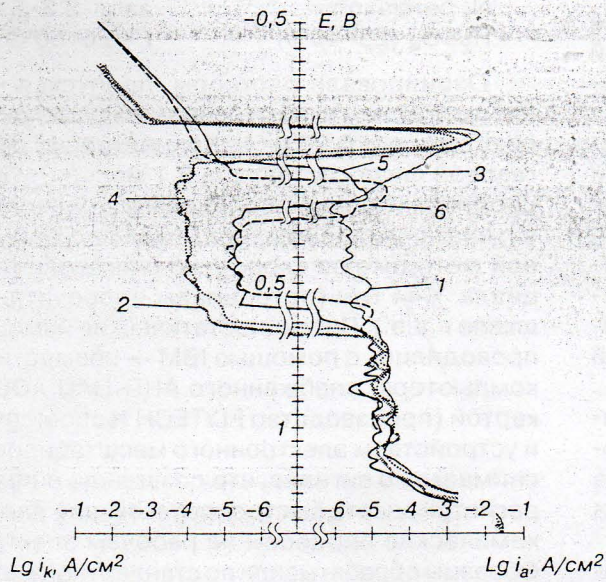


Рис. 3. Поляризационные кривые стали 12X18H10T в 30%-ной H₂SO₄ при 40°C: 1, 3, 5 — аэрируемые растворы; 2, 4, 6 — озонируемые растворы; 1, 2 — без добавок; 3, 4 — с добавкой 1% БИА; 5, 6 — с добавкой 1% БТА

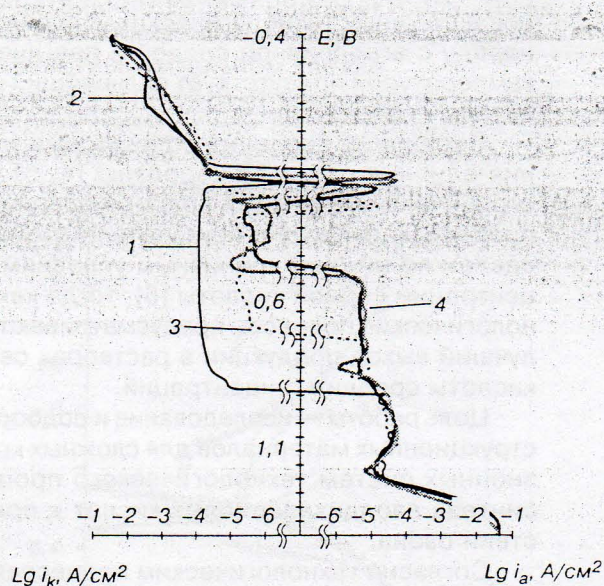


Рис. 4. Поляризационные кривые сплава 06ХН28МДТ в 40%-ной H₂SO₄ при 60°C: 1, 3 — аэрируемые растворы; 2, 4 — озонируемые растворы; 1, 2 — с добавкой 1% БИА; 3, 4 — с добавкой 1% БТА

условиях синтеза азолдикарбоновых кислот в присутствии озона:

- сплав Хастелой-В является стойким при повышенных температурах с добавками БИА и БТА, однако стойкость сплава снижается в 10÷20 раз при добавлении в коррозионную систему O_3 ;
- сплав 06ХН28МДТ имеет высокую коррозионную стойкость в фоновых растворах и растворах, содержащих БТА, но стойкость сплава, и особенно сварных соединений, снижается при добавлении БИА, озон оказывает положительное однозначное воздействие на данный сплав во всех исследованных средах;
- сталь 12Х18Н10Т совершенно нестойка при 60°C в 30% фоновых растворах H_2SO_4 и растворах с добавлением БИА, но добавление БТА значительно, до 5000 раз, улучшает коррозионную стойкость данной стали, переводя ее в группу стойких металлов; введение O_3 увеличивает скорость коррозии стали 12Х18Н10Т в растворах с БТА, но она остается стойкой.

Следовательно, на основании полученных результатов можно рекомендовать к использованию стали, сплавы и их сварные соединения:

- в озонируемых средах серной кислоты: сплав Хастелой-В — при концентрации H_2SO_4 до 30% и температуре — до 40°C; сплав 06ХН28МДТ — при концентрации H_2SO_4 30–40% и температуре — 60°C; сталь 12Х18Н10Т — при концентрации H_2SO_4 до 20% и температуре — до 30°C;
- в растворах 30–40%-ной серной кислоты с добавками 1% БИА или 1% БТА: сплав Хастелой-В — при концентрации H_2SO_4 до 40% и

температуре — до 60°C; сплав 06ХН28МДТ — при концентрации H_2SO_4 30–40% и температуре 60°C; сталь 12Х18Н10Т с 1% БТА при концентрации H_2SO_4 до 30% и температуре до 60°C;

- в модельных растворах синтеза азолдикарбоновых кислот (в озонируемых растворах 30–40%-ной серной кислоты с добавками 1% БИА или 1% БТА при $t=60^\circ C$): сплав Хастелой-В — не пригоден; сплав 06ХН28МДТ — пригоден; сталь 12Х18Н10Т — не пригодна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. 306848 (СССР). Способ получения изоникотиновой кислоты / Оpubл. БИ., 1975, № 45. С.184.
2. Степанян А.А. Окисление бензазолов озоном: Автореферат дис. ... к.х.н.: 05.17.05, М.1983.
3. Авт. свид. 943226 (СССР). Способ получения дипиколиновой кислоты / Оpubл. БИ, 1982, № 26, С.224.
4. Кузуб В.С., Новицкий В.С., Величко В.А., Тюпало Н.Ф. // Журн. прикладной химии. 1981, Т.54. № 1. С.179–182.
5. Гру Б.А., Татарченко Г.О., Тюпало Н.Ф., Кузуб В.С. Влияние озонирования и некоторых добавок на коррозионно-электрохимическое поведение стали 12Х18Н10Т в серной кислоте // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 1991, Т. 27, № 2. С. 5–9.
6. Татарченко Г.О. Влияние температуры на ингибирующее действие бензазолов в озонируемой серной кислоте // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2001, Т.37, № 4. С.101–104.
7. Татарченко Г.О., Тюпало Н.Ф., Кузуб В.С., Сухомлинов А.Б., Гру Б.А. Ингибирующее действие бензимидазола и бензитриазола на коррозию стали в серной кислоте // Защита металлов. 1992. Т. 28, № 5. С. 842–845.