

УДК 620.197:620.194+504.062

С.Д. Цибуля^а, *В.Г. Старчак*^б, *К.М. Іваненко*^а, *Н.П. Буяльська*^а, *І.А. Костенко*^а,
Г.М. Мачульський^б

ЗАХИСНА СИНЕРГЕТИЧНА КОМПОЗИЦІЯ КОМПЛЕКСНОЇ ДІЇ НА ОСНОВІ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

^а Чернігівський національний технологічний університет, м. Чернігів, Україна

^б Національний університет «Чернігівський колегіум» ім. Т.Г. Шевченка, м. Чернігів, Україна

Досліджено кінетичні та термодинамічні закономірності та механізм захисної дії композицій, виготовлених на основі вторинної сировини (з утилізацією відходів хімічної промисловості), з синергетичними добавками (СД) (бігетероцикли – похідні імідазолу) та з активним полярним адсорбентом (цеолітом) в умовах техногенного впливу. Вибір синергістів здійснено на основі головних критеріїв: електронної структури молекул, катіонів, аніонів СД, термодинамічних характеристик (потенціал іонізації, зміна резонансного потенціалу, робота виходу, дипольний момент) та показників протикорозійного захисту. Показано, що СД та хімічно активні фрагменти складників утилізованих відходів сприяють внутрішньо- і міжмолекулярному синергізму дії захисної композиції. Встановлено кореляційні залежності ефективності захисту сталі від електронних та термодинамічних характеристик СД. Виявлено комплексну дію розробленої синергетичної захисної композиції: ефективний протикорозійний захист від корозійно-механічного руйнування (корозійного розтріскування, малоциклової втоми – основних причин техногенних аварій та екологічних катастроф) та, водночас, ефективне очищення технологічних, природних середовищ від важких металів. Механізм дії синергетичної захисної композиції пов'язано з полідентатністю лігандів в її складі, що обумовлює реакції металохелатування, з активністю полярного адсорбенту, цеоліту, щодо адсорбції макроциклічних металохелатів та з іонним обміном катіонів важких металів.

Ключові слова: протикорозійний захист, синергетичні захисні композиції, утилізація відходів, металохелатування, комплексна дія.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-123-2-127-134

Вступ

Відомо, що переважна більшість сучасних технічних споруд, комунікацій працює в умовах прогресуючого зростання техногенного забруднення середовища, особливо важкими металами (ВМ) [1–4]. Це відбувається внаслідок недостатньо очищених викидів від токсичного пилу ВМ, скидів стічних вод, захоронення токсичних відходів [2,4]. В результаті зростає агресивність середовища та ризик техногенних аварій, з великими еколого-економічними збитками. Продукти корозії при руйнуванні металоконструкцій є додатковим джерелом накопичення ВМ в технологічних і природних середовищах [2–4]. На відміну від багатьох токсикантів, важким металам (як супертоксикантам ХХІ ст.) не властиві

процеси самоочищення, притаманна велика токсичність та стійкість у навколишньому середовищі [5,6]. Їх токсичність та негативна дія на металоконструкції залежить від багатьох факторів хімічної та біологічної активності, елементарних реакцій на міжфазових межах, утворення вільних радикалів, масоперенесення речовини та її розподілу у біотичних, абіотичних компонентах, молекулярних та іонних процесів, що відбуваються з речовинами в техно-природних екосистемах, з утворенням первинних, вторинних токсикантів, а також за участю ВМ та їх сполук в реакціях осадження, протолітичних, редоксиметричних, комплексоутворювальних, що обумовлює певну швидкість корозії [2,5–7]. В роботах [8,9] звертається увага на вплив ВМ на густину

струму обміну та його залежність від роботи виходу електрона – Φ_m (eV).

Отже, набуває важливого актуального значення еколого-корозійний моніторинг техногенного впливу на корозійно-механічне руйнування металоконструкцій (корозійне розтріскування, малоциклова втома) – основну причину техногенних аварій та захист від них [2,3,10–11].

Мета даної роботи – розробка захисної композиції з новими синергістами для підвищення ефективності протикорозійного захисту металоконструкцій в поверхневих водах (річки м. Чернігова – Десна, Стрижень, Білоус) та технологічних середовищах – стічні води та робочі електроліти екологічно небезпечних виробництв та зниження рівня їх забруднення важкими металами. Особливу увагу приділяли ВМ – стимуляторам корозії та корозійно-механічного руйнування в катіонній і аніонній формах.

Методичні аспекти

В роботі використані хімічні, фізичні, фізико-хімічні методи аналізу за стандартними методиками. Застосовано ІЧ-, ПМР-, Оже-спектроскопію, комплексний системний кореляційний аналіз, методи математичної статистики, комп'ютерне моделювання, а також фізико-механічні випробування сталей на стійкість, витривалість до корозійного розтріскування, малоциклової втоми, в техногенно забруднених середовищах.

Техногенний вплив (6–10 інгредієнтів: Zn, Ni, Cr, Cu, Cl⁻ тощо) характеризували сумарним показником – індексом забруднення води (ІЗВ) за методикою [12]. Для розробки захисних композицій використовували нові синергічні поліфункціональні добавки – потенційні полідентатні хелатоутворювачі, з декількома реакційними центрами (ендо- та екзоатоми Нітрогену, Сульфуру, Оксигену), здатними реагувати з ВМ (забруднювачі середовища) та поверхневими атомами металів, з утворенням металохелатних комплексів [13]. Досліджували гетероциклічні сполуки (I–IV) – похідні імідазолу (меркаптоімідазолу) (рис. 1).

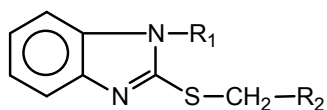


Рис. 1. Структура СД: I, III – R₁ та R₂ – H;
I, II – R₂ – замісник; II (R₁) та IV (R₂) – радикали;
III, IV – R₁ – радикали із замісником OH

Чистота СД підтверджена ІЧ-, ПМР-спектрами, ТШХ та даними елементного аналізу. Оптимальні СД визначали комп'ютерним моделюванням (напівемпіричний метод MNDO-PM3) за електронними (q_N, q_S, q_O тощо) та термодинамічними ($\Delta H_f, \mu, E, I$ тощо) характеристиками, за зміною резонансного потенціалу – ΔI_p (eV), роботи виходу електрона – $\Delta\Phi_m$ [9,14] та за кореляційними залежностями захисних властивостей ($Z, \beta, \beta^N, K_{KP}$) від них.

Розробку синергетичних захисних композицій (СЗК) проводили із залученням вторинної сировини: регіональних багатотоннажних відходів виробництва: К (кубовий залишок першої дистиляції капролактаму в цеху регенерації ϵ -капролактаму на ВАТ «Хімволокно»); МП, КУБ (відходи ВАТ «Рівнеазот»). Їх вибір ґрунтувався на наявності в них хімічно активних угруповань: олігомерів ϵ -К (К), амідних груп – NH–CO– (К, КУБ), ненасичених олігомерів циклогексанону з 4 π -зв'язками (МП).

Ефективність розроблених СЗК комплексної дії характеризували диференційованим оцінюванням парціальних показників захисту. Визначали також коефіцієнти впливу середовища на малоциклову втому, в циклах N до руйнування пластинчатих зразків (57,0×12,0×2,5 мм) на повітрі та в середовищі – $\beta_{C(H)}^N$, розтріскування (за часом до руйнування при статичному навантаженні – τ , годин): $K_{KP} = \tau'/\tau$ (штрих – із захистом) [2,11,15]. Технологічну ефективність очищення середовища від ВМ, протикорозійного захисту, визначали коефіцієнтом γ_T на вуглецевій та низьколегованій сталі.

Результати експериментів та їх обговорення

Експериментальні дані обробляли методами математичної статистики, з використанням стандартної похибки S, яка становить при $n=6, t=2,75$ й довірчої ймовірності 0,95: $S = \pm 5 \dots 10\%$. Визначали також коефіцієнт кореляції (r) регресійним аналізом за методом найменших квадратів. Малоймовірні дані відкидали з урахуванням Q-критерію.

Результати експериментів з виявлення активних, реакційних центрів (АЦ, РЦ) в молекулах, катіонах, аніонах СД за комп'ютерними розрахунками (MNDO-PM3), ТДХ, електронних зарядів (q) на атомах молекул СД та їх протикорозійної активності наведені в табл. 1, 2, рис. 1–3, звідки видно, що за парціальними захисними ефектами оптимальною є СД III.

СД діють переважно як блокувальні ($\gamma_3 \gg \gamma_2, \gamma_1, \gamma_4$): активаційні (кінетичні) коефіцієнти γ_1, γ_2 та подвійно-шаровий (енергетичний) γ_4 значно

Таблиця 1

Характеристики СД

Показники	СД					
	I	II	III _{Mol}	III _{Kat}	III _{An}	IV
$-q_{N_3}$	0,0951	0,0653	0,1244	0,0474	0,1775	0,1076
q_{N_1}	0,1766	0,1943	0,2379	0,1485	0,3903	0,2614
q_S	0,0603	0,0675	0,1220	0,1083	0,1210	0,0927
I, eV	8,81	9,25	8,38	11,35	3,81	8,59

нижче. СД III здебільшого діє в аніонній формі. Це також підтверджено електрокапілярними кривими за зміщенням потенціалу нульового заряду в бік негативних потенціалів.

Таблиця 2

Показники ефективності захисту

Показники	СД			
	I	II	III	IV
γ	9,7	12,8	30,9	26,6
γ_K	7,1	5,0	17,6	15,4
γ_a	3,2	6,3	68,3	7,9
γ_1	1,4	1,8	2,7	2,3
γ_2	3,7	2,9	4,1	3,9
γ_3	3,7	6,8	22,1	18,6
γ_4	0,9	1,3	2,0	1,8

Отже, СД III проявляє максимальну хелатуючу активність, що обумовлено підсиленням хемосорбційної взаємодії СД по декількох РЦ: атомах N, S, O, Ph – та Im-кільцях. Цьому сприяє вплив активного резонансного донора (+R) –CH₃, компланарна адсорбція ГТЦ- та Ph-ядер на поверхні металу та підвищення поверхневої активності СД III за рахунок гідрофобної групи в Im-кільці, направленої в розчин. Це зменшує розчинність хелата і значно підвищує ефективність захисту. Певну роль грає також (+M) – мезомерний ефект складного замісника у Ph-кільці, що збільшує електронну густину в о- та п-положеннях Ph, що спостерігається в An-формі СД III проти Mol-форми. Зі зростанням

електронної густини на N₃-атомі Im-кільця, на екзоатомі O активізується утворення металохелатів за рахунок π -донорно-акцепторних зв'язків, з перенесенням електронів L→M, цьому сприяє мінімальне значення потенціалу іонізації (I=3,81 eV) у СД IIIAn (табл. 3). Разом з тим, підвищення позитивного заряду на N₁-атомі обумовлює утворення π -дативних зв'язків, з перенесенням електронів M→L. Це обумовлює внутрішньомолекулярний синергізм, що підсилює металохелатування на поверхні сталі й обумовлює її модифікацію стійкими захисними плівками. Дія синергістів в складі захисних композицій показана на рис. 3, 4. Полідентатність лігандів зумовлює координацію з центральними атомами важких металів в середовищі (Fe, Ni, Cu, Cr, тощо) по декількох РЦ: ендатомах N₃, N₁ – Im-кільцях, екзоатомах O, S, угрупованнях (Ph-, Im-кільцях), з активізацією утворення металохелатів ($K_{st}=10^{15}-10^{20}$), що зумовлює очищення середовища від ВМ. Металохелати знижують в 2–3 рази токсичність ВМ проти вільних катіонів, переводять рухому форму ВМ в нерухому, що унеможливує акумуляцію ВМ рослинами. Цьому сприяє також полярний адсорбент – цеоліт, що адсорбує металохелати з кратними зв'язками та вільні катіони ВМ за рахунок іонного обміну [2,3,11].

СЗК (6 г/дм³) складів: 4 г/дм³ – K+МП=1:1, СД III, 0,1 мМ; 2 г/дм³ – цеоліт було використано для комплексного захисту сталі 20 ($\epsilon=0,3\%$) від малоциклової втоми та техногенного забруднення стічних вод (табл. 3), від корозії зварних

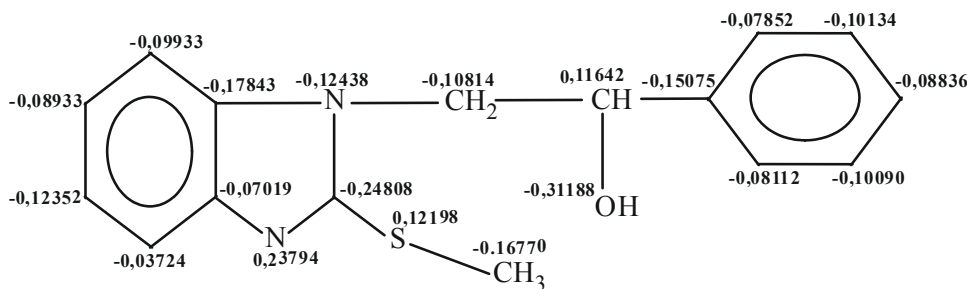


Рис. 2. Електронні заряди на атомах молекули СД III

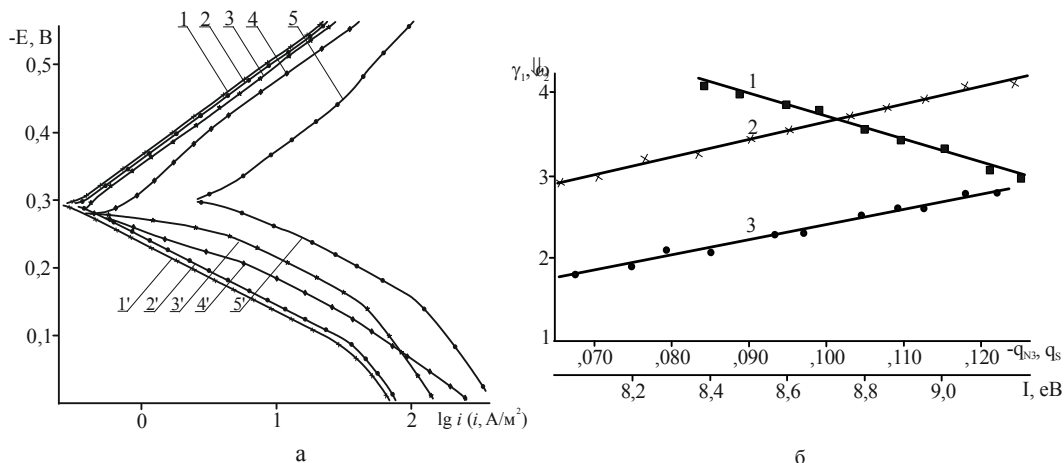


Рис. 3. Ефективність захисту сталі 20 з СД, в НСІ (рН 0): а – поляризаційні криві (1,1' – СД ІІІ; 2,2' – СД ІV; 3,3' – СД І; 4,4' – СД ІІ; 5,5' – без СД); б – кореляційна залежність $\gamma_i=f(I, q_{N3}, q_S)$ (1 – $\gamma_2=(15,3-1,33)\cdot I$; 2 – $\gamma_2=18,75\cdot q_{N3}+1,74$; 3 – $\gamma_1=16,51\cdot q_S+0,69$)

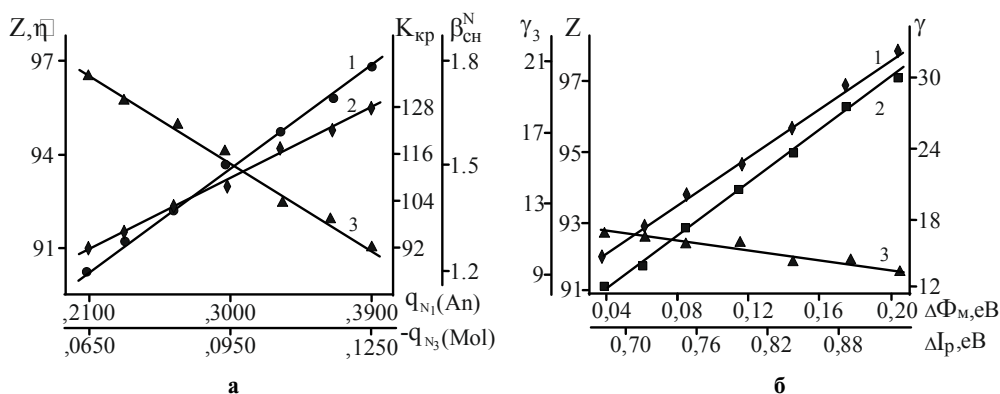


Рис. 4. Залежність показників захисту сталі від електронної структури та термодинамічних характеристик СД:
 а – СЗК, 5 г/дм³ (КУБ+СД ІІІ, 0,1 мМ) (1 – $Z=f(q_{N1})$; $Z=35,0\cdot q_{N1}+83,15$, (НСІ, рН 0);
 2 – $K_{кр}=f(q_{N1})$; $K_{кр}=200\cdot q_{N1}+50$, (р. Десна); 3 – $\beta_{СН}^N=f(q_{N3})$; $\beta_{СН}^N=10,0\cdot q_{N3}+0,62$, (р. Десна);
 б – СЗК, 6 г/дм³ (К+СД ІІІ, 0,1 мМ) (1 – $Z=f(\Delta\Phi_M)$; $Z=42,86\cdot \Delta\Phi_M+89,29$, (НСІ, рН 0);
 2 – $\gamma=f(\Delta\Phi_M)$; $Z=42,5\cdot \Delta\Phi_M+7,5$, (р. Білоус); 3 – $\gamma_3=f(\Delta I_p)$; $Z=19,28\cdot \Delta I_p-11,11$, (р. Білоус))

з'єднань сталі 16ГФР ($\epsilon=0,2\%$) в НСІ (рН 0) та стічній воді, а також в поверхневих водах (р. Білоус (ІЗВ=5,8)) і стічній воді (ІЗВ=7,9), з врахуванням окремих зон зварних з'єднань сталі 16ГФР ($\epsilon=0,4\%$) (табл. 4).

Із табл. 3 видно, що обробка СВ СЗК з ад-

сорбентом знижує небезпеку щодо техногенного забруднення (8 інгредієнтів: Рb, Ni, Cr, Cd, Zn, Cu, SO₄²⁻, Cl⁻) на 2–4 класи: ІЗВ знижується на 79,6–89,5%, вода стає помірно-забрудненою, водночас відбувається зменшення коефіцієнта впливу середовища на малоциклову втому сталі

Таблиця 3

Технологічна ефективність СЗК (γ_T) комплексного захисту сталі 20 за $\beta_{СН}^N$ й зниження небезпеки стічної води «ЧХВ» (рН 4,5–5,0) за ІЗВ

Проба СВ	ІЗВ		Клас небезпеки		Характеристика води		γ_T	$\beta_{СН}^N$		γ_T
	а	б	а	б	а	б		а	б	
1	5,9	1,2	V	III	брудна	помірно забруднена	4,9	2,5	1,1	2,3
2	7,9	1,5	VI	III	дуже брудна		5,2	3,2	1,3	2,5
3	10,8	2,0	VII	III	надзвичайно брудна		5,4	4,3	1,5	2,9

Примітка: $\gamma_{снн} = (\sum \beta_{СН}^N - (n-1)) / \beta_{СН,с}^N$; $\gamma_{снн} = 2-3,3$ за $\beta_{СН}^N$.

20 (її малоциклова витривалість збільшується на 56–65%, що значно знижує ризик техногенних аварій). Технологічна ефективність СЗК в НСІ (рН 0) щодо захисту зварного з'єднання сталі 16ГФР ($\epsilon=0,2\%$) від корозії (за втратами металу) складає: $\gamma_T=34,5$, а в стічній воді – лише 11,2. Це означає, що техногенне забруднення середовища знижує ефективність протикорозійного захисту.

Таблиця 4

Величини γ_T протикорозійного захисту зварного з'єднання сталі 16ГФР ($\epsilon=0,4\%$) у різних середовищах

Зона зварного з'єднання	γ_T	
	СВ	Річкова вода
Зона термічного впливу (ЗТВ)	3,9	3,8
Зварний шов (ЗШ)	2,9	3,1
Основний метал (ОМ)	3,7	3,4

Розроблена СЗК має певні екологічні переваги перед відомими аналогами (табл. 5).

Таблиця 5

Екологічні характеристики СЗК у порівнянні з відомими захисними композиціями

Захисні композиції	Показники екологічної небезпеки			
	Клас небезпеки	ЛД ₅₀	ГДК _В	ГДК _{РЗ}
СЗК	4, мало небезпечні	7000	1,0	4,75
ЧФ	3, помірно небезпечні	2000	0,5	1,10
ХОСП-10	2, високо небезпечні	725	0,02	0,6
НДА	2, високо небезпечні	233	0,01	0,1

Утворення металохелатів підтверджується зміщенням виявлених ідентифікованих смуг валентних коливань угруповань O–H, C=N, C=C, C–N, Ph, Im, CH₃–CH₂–S у низькочастотний діапазон (рис. 5,а, табл. 6) на 30–171 см⁻¹. На значний вклад протонування молекул СД III та збільшення міцності координаційних зв'язків за рахунок утворення водневих зв'язків вказує смуга ІЧС Fe–H ($\nu=918$ см⁻¹). Активність хелатоутворення підсилюється, згідно з теорією ЖМКО [13,15], за рахунок взаємодії «м'якого акцепто-

ра» (поверхневі атоми Fe) з «м'яким донором» (імідазольний цикл). Оже-спектри (Jamp-10S, швидкість зняття спектрів Оже-електронів 1 еВ/с) свідчать про збільшення вмісту Карбону в поверхневому шарі (рис. 5,б) на 20 ат.%. Наявність N та S в поверхневому шарі вказує на участь РЦ (атоми N, S) в утворенні хемосорбційних металохелатних захисних плівок, збагачених Карбон, на поверхні сталі. За швидкістю проникнення електронів (0,4–0,6 нм/хв) визначено товщину плівок – 40–50 нм. Отримані дані є прямим доказом утворення металохелатної захисної плівки, яка є перешкодою для виходу атомів (іонів) Феруму на поверхню сталі. Поява в ІЧС МХК валентних коливань Fe–O, Fe–N, Fe–S, свідчить про участь O, N, S, як РЦ, в утворенні металохелатів.

Слід зауважити, що важливе значення в металохелатуванні з СЗК мають активні діючі складові у регіональних відходах К, МП, утилізованих в СЗК. Так, К містить амідні групи в складі ϵ -К, його олігомерів, де атоми С, N, O мають sp²-гібридизацію і проявляють негативний індукційний і мезомерний ефекти. Відхід МП містить декілька подвійних зв'язків, які активно беруть участь в утворенні π -металохелатів. Таким чином, відбувається міжмолекулярний синергізм. В результаті підсилюються реакції протонування, що відбуваються по АЦ молекул СД і амідних груп К: атомах O, C, N, з перевагою по O.

Висновки

1. Розроблена синергетична захисна композиція (СЗК) на основі вторинної сировини комплексної дії, з оптимальним синергістом – бігетероциклом, похідним імідазолу (з меркаптоімідазолом), яка в 2,3–2,9 рази знижує показник впливу середовища β_{CH}^N (в стічних водах) на малоциклову втому сталі 20 (основну причину техногенних аварій) та в 4,9–5,4 раз зменшує забрудненість стічних вод важкими металами – супертоксикантами XXI століття.

2. Вибір оптимального синергіста здійснено на основі головних критеріїв: електронної структури, термодинамічних характеристик си-

Таблиця 6

Частоти валентних коливань характеристичних груп

СД III, МХК	Частоти коливань ν , см ⁻¹											
	Угруповання											
	O–H	C=N	C=C	C–N	Ph	Im	CH ₃ –CH ₂ –S	Fe–H	Fe–O	Fe–N	Fe–C	Fe–S
МХК	3181	1011	1494	1381	1423	1322	1120	918	744	692	582	495
СД III	3352	1655	1536	1479	1453	1369	1200	–	–	–	–	–
$\Delta\nu$	171	44	42	98	30	47	80	–	–	–	–	–

Примітка: МХК – металохелатний комплекс.

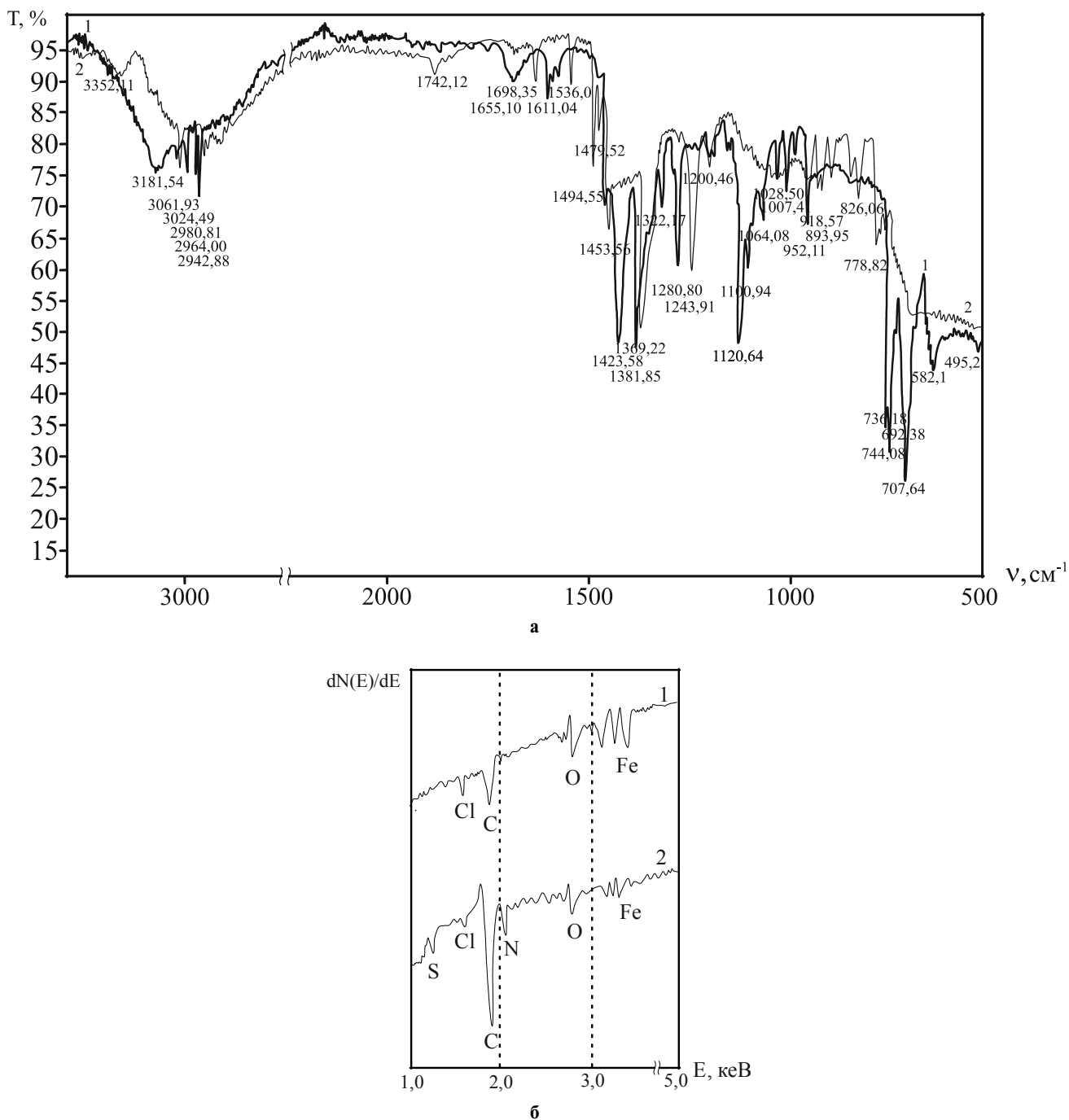


Рис. 5. ІЧ-спектри (а) металохелатного комплексу, СД ІІІ та Оже-спектри МХК (б) на сталі 20, рН 0, на глибині виходу електронів 2 нм: а – (1 – МХК; 2 – СД ІІІ); б – (1 – без захисту; 2 – з СЗК)

нергістів, їх електрохімічної поведінки в середовищах, забруднених важкими металами, з різним рН, щодо захисту вуглецевої, низьколегованої сталі від корозії, корозійного розтріскування та малоциклової втоми й очищення середовища від важких металів за рахунок активно-го металохелатування.

3. Технологічна ефективність застосованої

СЗК обумовлена внутрішньомолекулярним синергізмом дії синергістів (завдяки їх полідентатності, чисельних РЦ) та міжмолекулярним, що забезпечують активні фрагменти в складі утилізованих відходів хімічної промисловості: $\gamma_{\text{син}}=2,0-3,3$.

4. Підвищення рівня очищення середовища від важких металів відбувається за рахунок

хімічних процесів (металохелатування, утворюються нелабільні форми важких металів) та фізико-хімічних процесів (адсорбція на активному полярному адсорбенті – цеоліті та катіонному обміні, із зменшенням вільних катіонів).

5. Модифікація поверхні сталі стійкими еластичними, міцними металохелатними плівками, що забезпечують надійний протикорозійний захист, підвищення рівня експлуатаційної безпеки металоконструкцій та зменшення ризику техногенних аварій, підтверджена ІЧ- та Оже-спектрами.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сидоренко С.Н. Коррозия металлов и вопросы экологической безопасности магистральных трубопроводов. – М.: РУДН, 2002. – 83 с.
2. Забруднення природного середовища важкими металами та формування екотоксикологічної ситуації і екологічної небезпеки / В.Г. Старчак, С.Д. Цибуля, Г.М. Мачульський, Т.М. Полішук // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. В. Гнатюка. Серія: Біологія. – 2011. – № 2 (47). – С.137-143.
3. Старчак В.Г., Буяльська Н.П., Цибуля С.Д. Наукові основи підвищення екологічної безпеки металоконструкцій у протикорозійному захисті // Фіз.-хім. механіка матер. – Спецвипуск. – 2004. – № 4. – Т.2. – С.853-859.
4. Мельник Л.Г. Екологічна економіка. – Суми: Університет, 2002. – 346 с.
5. Добровольский В.В. Миграционные формы и миграция масс тяжелых металлов в биосфере. – М.: Научный мир, 2006. – 280 с.
6. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века. – М.: РУДН, 2002. – 140 с.
7. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия. – М.: Логос, 2000. – 626 с.
8. *Electrochemistry*. The past thirty and the next thirty years / Ed. by H. Bloom, F. Gutmann. – NY and London: Plenum Press, 1981. – 367 p.
9. Trasatti S. Physical, chemical and structural aspects of the electrode/solution interface // *Electrochimica Acta*. – 1983. – Vol.28. – P.1083-1093.
10. Taylor C.D. Atomistic modeling of corrosion events at the interface between a metal and its environment // *Int. J. Corr.* – 2012. – Vol.2012. – Article No. 204640.
11. Tsybulia S.D., Starchak V.G., Ivanenko K.N. Ecomanagement of pipeline transport as factor of economics ecolozation // *Scientific Bulletin of Polissia*. – 2017. – No. 2 (10). – P.189-194.
12. Хильчевський В.К. Водопостачання і водовідведення. Гідроекологічні аспекти. – К.: Вид. центр «Київ. ун-т»,

1999. – 320 с.

13. Кузнецов Ю.И., Подгорнова Л.М. Ингибирование коррозии металлов гетероциклическими хелатореагентами. // *Итоги науки и техники. Коррозия и защита*. – М.: ВИНТИ, 1989. – Т.15. – С.132-185.

14. Курпин В.П., Щербаков А.Б. Адсорбция органических соединений на твердой поверхности. – К.: Наук. думка, 1996. – 164 с.

15. Старчак В.Г., Алексеенко С.А., Буяльська Н.П. Роль гетероатомов в образовании металлохелатных структур при поверхностной модификации материалов // *Наноструктурное материаловедение*. – 2008. – № 2-4. – С.70-84.

Надійшла до редакції 12.03.2018

PROTECTION SYNERGETIC COMPOSITIONS WITH COMPLEX ACTION PREPARED USING SECONDARY RAW MATERIALS

S.D. Tsybulia ^{a, *}, V.G. Starchak ^b, K.M. Ivanenko ^a, N.P. Bujalska ^a, I.A. Kostenko ^a, G.M. Machulski ^b

^a Chernihiv National University of Technology, Chernihiv, Ukraine

^b National University «Chernihiv Collegium» named after T.G. Shevchenko, Chernihiv, Ukraine

* e-mail: stcibula@gmail.com

We investigated the kinetic and thermodynamic properties and mechanism of the protection action of compositions prepared using secondary raw material (with utilization of the chemical industry waste). The composition contained synergist additions (SA): biheterocycles (imidazole derivatives) and an active polar adsorbent (zeolite). The protection action was studied under the conditions of technogeneous impact. The synergists were selected taking into account the following main criteria: electronic structure of the molecules, cations and anions of SA; thermodynamic characteristics (ionization potential, changes of the resonance potential, work function and dipole moment); and coefficients of corrosion protection. It is shown that SA and chemical active fragments of the utilized waste components promote intramolecular and intermolecular synergism of the protection action of compositions. The correlation dependences of the protection efficiency of steel on the electronic and thermodynamic characteristics of SA are established. The analysis of the experimental results performed on the basis of electrochemical kinetics and physicochemical mechanics of materials demonstrates that the synergetic protection composition ensures a complex action. It provides both an effective corrosion protection towards the corrosion-mechanical fracture (corrosion cracking and low-cycle fatigue that are main causes of industrial accidents and ecological catastrophes) and an effective cleaning of technical and natural environments from heavy metals. The action mechanism of synergetic protection compositions is associated with the presence of polydentate ligands in their structure that promote metalochelation reactions. In addition, the protection mechanism is connected with the activity of polar adsorbent, zeolite, the adsorption of the macrocycle of metalochelates and the ion exchange of cations of heavy metals.

Keywords: corrosion protection; synergetic protection compositions; waste utilization; metalochelation, complex action.

REFERENCES

1. Sidorenko S.N., Chernikh N.A., *Korroziya metallov i voprosy ekologicheskoi bezopasnosti magistralnykh truboprovodov* [Corrosion of metals and the problems of ecological safety of main pipelines]. RUDN Publishers, Moscow, 2002. 83 p. (in Russian).
2. Starchak V.G., Tsybulia S.D., Machulskii G.M., Polishuk T.M. Zabrudnenn'ya pryrodnogo seredovyscha vazhkymy metalamy ta formuvann'ya ekotoksykologichnoi sytuatsii i ekologichnoi nebezpeky [Natural medium contamination by heavy metals and formation of ecotoxicologic situation ecological safety]. *Naukovi Zapysky Ternopil'skogo Natsional'nogo Peduniversitetu im V. Gnatyuka. Seriya: Biologiya*, 2011, no. 2 (47), pp. 137-143. (in Ukrainian).
3. Starchak V.G., Bujalska N.P., Tsybulia S.D., Naukovi osnovy pidvyshchenn'ya ekologichnoi bezpeky metalokonstruktsii v protykoroziiinomu zakhysti [Scientific bases of increasing the ecological safety of metal constructions by surface modification in corrosion protection] *Fyzyko-Khimichna Mekhanika Materialiv*, 2004, no. 2, pp. 853-859. (in Ukrainian).
4. Melnik L.G., *Ekologichna ekonomika* [Ecological economics]. Universitet Kniga Publishers, Sumy, 2002. 346 p. (in Ukrainian).
5. Dobrovolskii V.V., *Migratsionnye formy i migratsiya mass tiazhelykh metallov v biosfere* [Migration forms and migration of heavy metals in biosphere]. Nauchnyi Mir Publishers, Moscow, 2006. 280 p. (in Russian).
6. Davydova S.L., Tagasov V.I., *Tiazhelye metally kak supertoksykanty XXI veka* [Heavy metals as supertoxicants in XXI century]. RUDN Publishers, Moscow, 2002. 140 p. (in Russian).
7. Alexeyenko V.A., *Ekologicheskaya geokhimiya* [Ecological geochemistry]. Logos Publishers, Moscow, 2000. 626 p. (in Russian).
8. Bloom H., Gutmann F., *Electrochemistry – the past thirty and the next thirty years*. Plenum Press, New York, London, 1977.
9. Trasatti S. Physical, chemical and structural aspects of the electrode/solution interface. *Electrochimica Acta*, 1983, vol. 28, pp. 1083-1093.
10. Taylor C.D. Atomistic modeling of corrosion events at the interface between a metal and its environment. *International Journal of Corrosion*, 2012, vol. 2012, article no. 204640.
11. Tsybulia S.D., Starchak V.G., Ivanenko K.N. Ecological management of pipeline transport as factor of economics ecologization. *Scientific Bulletin of Polissia*, 2017, no. 2 (10), pp. 189-194.
12. Khilchevskii V.K., *Vodopostachann'ya ta vodovidvedenn'ya. Hidroekologichni aspekty* [Water supply and drainage: hydroecological aspects]. Taras Shevchenko National University of Kyiv Publishers, Kyiv, 1999. 391 p. (in Ukrainian).
13. Kuznetsov Yu.I., Podgornova L.M. Ingibirovanie korrozii metallov geterotsiklicheskimi khelatoretagentami [Corrosion inhibition of metals by heterocyclic chelatoreagents]. *Itogi Nauki i Tekhniki. Korroziya i Zashchita*, 1989, vol. 15, pp. 132-185. (in Russian).
14. Kuprin V.P., Sherbakov A.V., *Adsorbtsiya organicheskikh soedinenii na tverdoi poverkhnosti* [Adsorption of organic compounds on the solid surface]. Naukova Dumka, Kyiv, 1996. 164 p. (in Russian).
15. Starchak V.G., Alexeyenko S.A., Bujalska N.P. Rol' heteroatomov v obrazovanii metalokhelatnykh struktur pri poverkhnostnoi modifikatsii materialov [Role of heteroatoms in the formation of metalchelating structures in surface modification of materials] *Nanostrukturnoe Materialovedenie*, 2008, no. 2-4, pp. 70-84. (in Russian).