الترقيم الدولي ٨٦٩٠ - ١٩٩١ ISSN 1991- 8690

دراسة كفاءة تثبيط الراتنجات الامينية باستخدام مياه شط العرب

ناظم عبد النبي عواد * صلاح شاكر هاشم* سناء كاظم شنان **

*جامعة البصرة - كلية العلوم - قسم الكيمياء

** مديرية شباب ورياضة البصرة - منتدى الرعاية العلمية

الخلاصة

تمت دراسة كفاءة التثبيط للراتنجات الامينية للمركبات الأمين لكنين Amine Liqnin والامين مثيلول لكنين Amine methylol Liqnin كعوامل تثبيط بدرجة حرارة ٣٠م° ولسبيكتي الحديد الكاربوني والبراص باستخدام مياه شط العرب وقد بينت النتائج ان كفاءة التثبيط لراتنج AL تبلغ % (٨٨,٢٢ ، ٨٨,٣١) في حين تبلغ لراتنج AmL % (٨٥,٠٦ ، ٧٧,٨٩) للحديد الكاربوني والبراص على التوالي وهي كفاءة عالية بالمقارنة مع المركب الاصلي اللكنين والتي تبلغ % (57.31 , 59.85) والسبب في الكفاءة العالية لراتنجي ALو AmL هو احتواء هذه الراتنجات على المجاميع القطبية الامينية التي تكون غشاء واقياً على سطح المعدن يحميه من التاكل .

المقدمة

التآكل هو تحول المعادن أو السبائك ذات المواصفات الخاصة لظروف كل استعمال إلى مواد هشة بفعل تفاعلات كيميائية أو كهروكيميائية للمعادن أو السبائك مع البيئة[١-٢] والبعض يصف التآكل بأنه نوع من تفاعلات الأكسدة والاختزال الغير المتجانسة .حيث يتأكسد سطح المعدن (الفلز) ويختزل المحيط [3] وهناك عدة طرق لتثبيط التاكل من اهمها استخدام مثبطات التاكل وهي مواد كيمياوية تضاف إلى مزيج التآكل بحيث تؤدي إلى إعاقة سير التفاعلات الكيميائية عند القطب الموجب أو السالب ، ومن أهم مثبطات التآكل الشائعة هو استخدام المواد الكيميائية ذات الفعالية السطحية وهي المركبات التي تحتوي على مجاميع قطبية تعزز الانتشار أو الالتصاق المناسب بالسطح المعدني وهي غير متأنية ولكنها تكون غطاء على سطح المعدن وتشمل المركبات الامينية التي تحوي على المجاميع الامينية [4] وقد تكون اليفاتيه او اروماتيه او من مشتقات النتروجين ، لقد أشارت معظم البحوث إلى نجاح استخدام الأمينات كمثبطات لتآكل المعادن المختلفة فقد بين الباحث Grintsberg [5] إمكانية حماية سبائك الألمنيوم من

التآكل بمعاملتها مع محلول Cyclohexylaminechromate Solution لمدة 7 أيام لتكوين طبقة الاوكسيد الواقية .

توصل الباحثان Desai & Shah [6] الى زيادة كفاءة التثبيط لسبائك البراص Brass (63/37) في محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف وذلك بإضافة مركب m-and p-amino phenol ولوحظ انه كلما تزداد كميات المثبطات المضافة تزداد كفاءة التثبيط . وبين الباحثان Barbier & Fiaud [7] استخدام مادة Cyclohexyl amine Carbonate كمثبط لحماية معدن النحاس من التآكل في الهواء الجوي . وفي دراسة أخرى بين الباحثان Gronskij & Maklakova [8] نجاح استخدام الهيدروكسي أمين hydroxyl amine كمثبط لتآكل معدن البراص Brass في حامض الهيدروكلوريك المخفف المحتوي على مركب كلوريد الأمين amineChloride .

في حين تمكن الباحثان Misra& Banerjee [9] في استخدام 1,10-Phenanthroline كمثبط لتآكل سبيكة الصلب الطري Mild Steel في محلول حامض الكبريتيك . وتم في هذا البحث استخدام AL, AmL كمثبطات لتاكل سبيكتي الحديد الكاربوني والبراص في مياه شط العرب بدرجة حرارة ٣٠مْ .

الجزء العملي

١. المواد المستخدمة :

تم استخدم اللكنين نوع كرافت (Kraft Lignin) والمجهز من قبل الشركة العامة للصناعات الورقية في محافظة البصرة . محلول الفورمالين بتركيز (37 % بيكاربونات الصوديوم المجهزة من شركة H&W) -40 .

اما المواد المجهزة من شركة Fluka فهي ورق كاربيد السليكون متباين النعومة و حامض الفسفوريك ، اما الايثانول أحادي الأمين و الفينول و حامض الهيدروكلوريك و الفيوران المهدرج فجهزت من شركة B.D.H .

اما السبائك المستخدمة فهي سبيكة الحديد الكاربوني والبراص المجهزة من شركة نفط الجنوب ويمثل الجدول التالي نسب مكونات هذه السبائك .

جدول (1) : يمثل نسب مكونات السبائك

نوع السبيكة	النسب الوزنية لمكونات السبيكة(w%)
الحديد الكاربوني	الوزن المتبقي Fe , 0.06%S , 0.05%P , 1.2%Mn , 0.3%C
البراص	1%, 0.05%As,1.2%Al ,1% Fe ,28%Zn , 68.75%Cu مكونات أخرى

٢. الاجهزة المستخدمة :

١- مطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) نوع ( ) Sp3-300S والمصنع في شركة Philips .

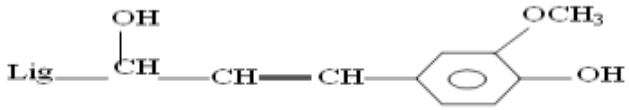
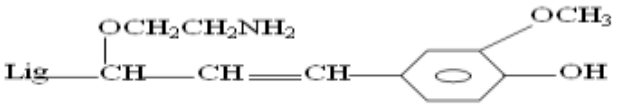
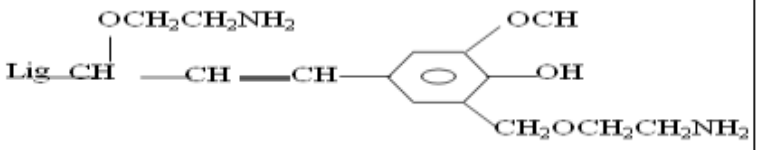
٢- جهاز قياس معدل التآكل موديل (Corrosion measurement consol 350A) والمجهز من شركة (EG & GpArc) .

٣- جهاز الصقل والتنعيم موديل (2120) والمجهز من شركة (Buchler LTD) .

٣. تحضير الراتنجات الامينية [10-١١]

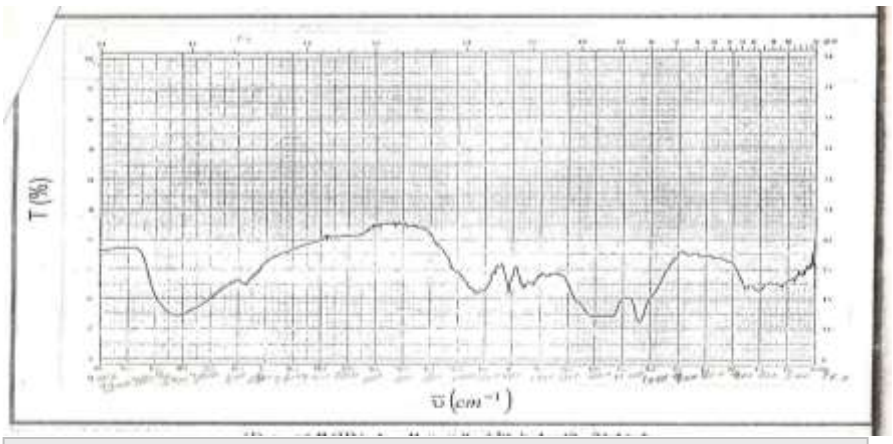
يوضع في وعاء التفاعل حوالي ml (20) من الايثانول أمين ويضاف له (1)ml من حامض الفسفوريك المركز وبعد ذلك يسخن مزيج التفاعل إلى درجة حرارة C°(50) ثم يضاف له gm(5) من اللكنين أو الراتنج لكنين فورمالديهايد المذاب بكمية قليلة من الايثانول أمين على شكل قطرات ، وتستمر عملية الإضافة لمدة min(30) في درجة حرارة C°(50) ثم ترفع درجة الحرارة تدريجيا إلى C°(135) ويستمر التفاعل عند هذه الدرجة لمدة خمس ساعات hr(5) . وبعد انتهاء الفترة الزمنية للتفاعل يقطر الايثانول أمين الغير متفاعل تحت الضغط المخلخل ، بعد ذلك يبرد الناتج ويعادل بوساطة محلول مشبع من بيكاربونات الصوديوم ، الناتج يذاب باستخدام الكحول البروبيلي ويرشح للتخلص من الأملاح المترسبة حيث يجفف الراتنج ويشخص بمطيافية الأشعة تحت الحمراء الاشكال (١-٣) .

جدول (2) : يوضح التراكيب المقترحة للراتنجات البوليميرية المحضرة

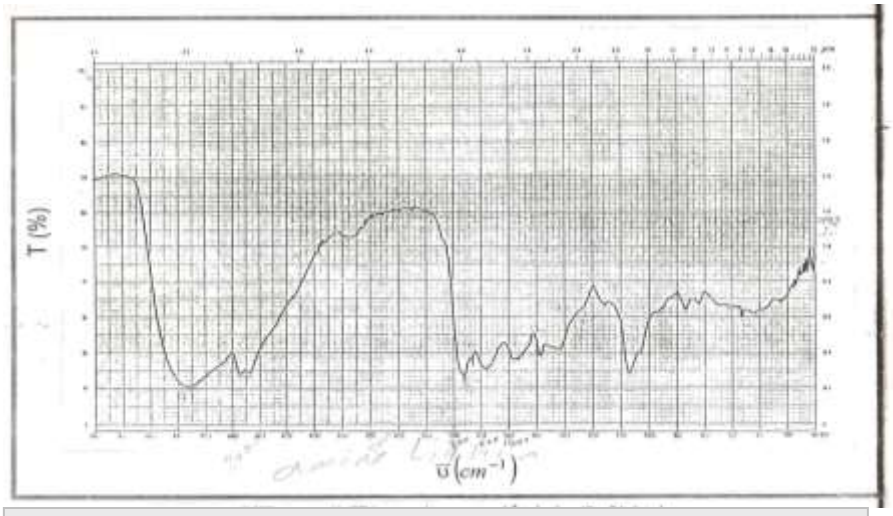
I	
II	
III	

النتائج والمناقشة

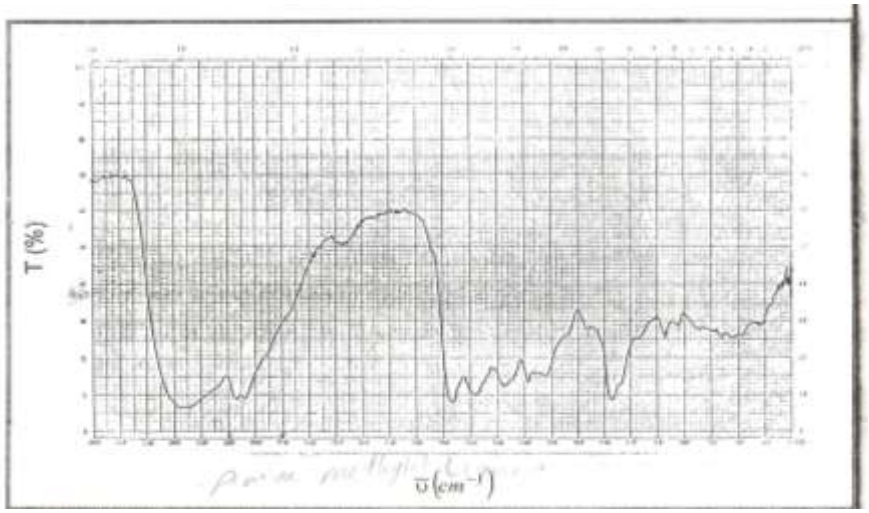
تم تشخيص المجاميع الفعالة للراتنجات المحضرة في هذه الدراسة باستخدام تقنية الأشعة تحت الحمراء (IR) وتشير الأشكال من (١-٣) إلى أطياف الأشعة تحت الحمراء للكنين وللراتنجات الأمينية التي درست . ويمثل الجدول (3) قيم مواقع حزم الامتصاص للمجاميع الفعالة في الراتنجات المحضرة .



شكل (١) طيف الاشعة تحت الحمراء للكنين



شكل (٢) طيف الاشعة تحت الحمراء لراتنج الامين لكنين

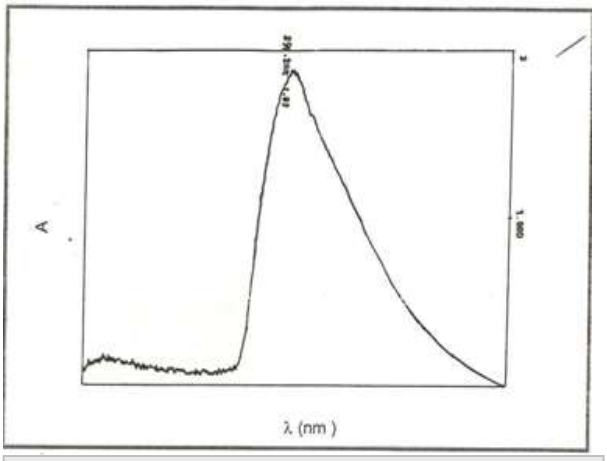


شكل (٣) طيف الاشعة تحت الحمراء لراتنج الامين مثيلول لكنين

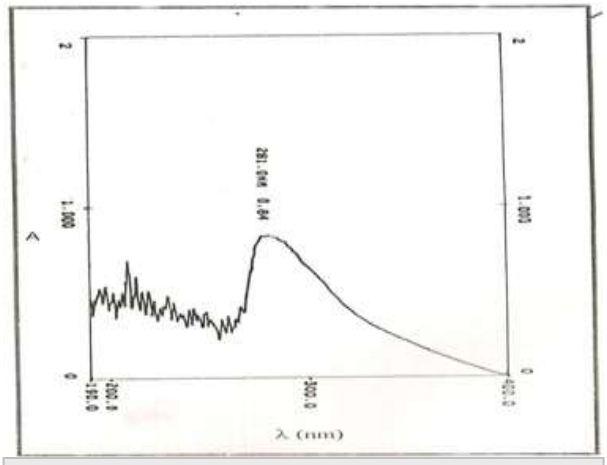
جدول (3) : يمثل حزم الامتصاص للمجاميع الرئيسية للكنين والراتنجات المحضرة

الراتنج	حزم الامتصاص للمجاميع الأساسية للكنين و الراتنجات المحضرة (تردد مط) cm^{-1}						
	OH	NH_2	C-N	C=C	C=C aromatic	C=O ester	C-O-C
اللكنين	٣٤٥٠	–	–	١٦٢٠	١٥٦٠	–	١٠٤٠
al	3350	3300	١٢٤٠	1620	1580	١٧٣٠	1070
aml	٣350	3300	١٢٤٠	1625	1580	١٧٣٠	1070

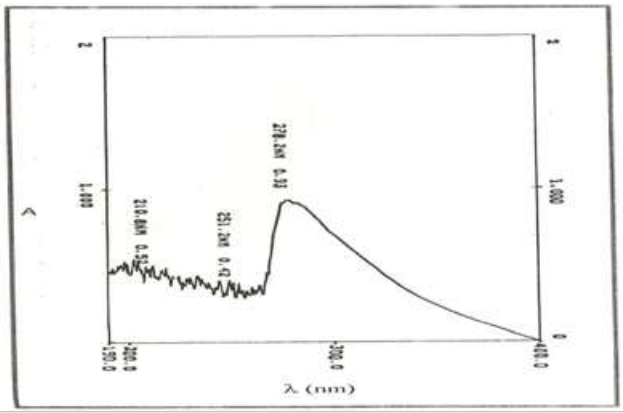
وكذلك قيست اطياف الاشعة فوق البنفسجية UV للكنين والراتنجات الامينية المحضرة بهيئة محاليل وسجلت الاطياف ضمن المنطقة (٢٠٠-٤٠٠) نانوميتر ، وتمثل الاشكال (٤-٦) الاطياف للراتنجات المحضرة وتم حساب الطول الموجي الاقصى والامتصاصية عند الطول الموجي الاقصى (A) ومعامل الامتصاص (a) باستخدام قانون لامبرت -بير[١٢] وتم تدوين النتائج في الجدول(٤) .



الشكل (٤) : طيف الاشعة فوق البنفسجية للكنين



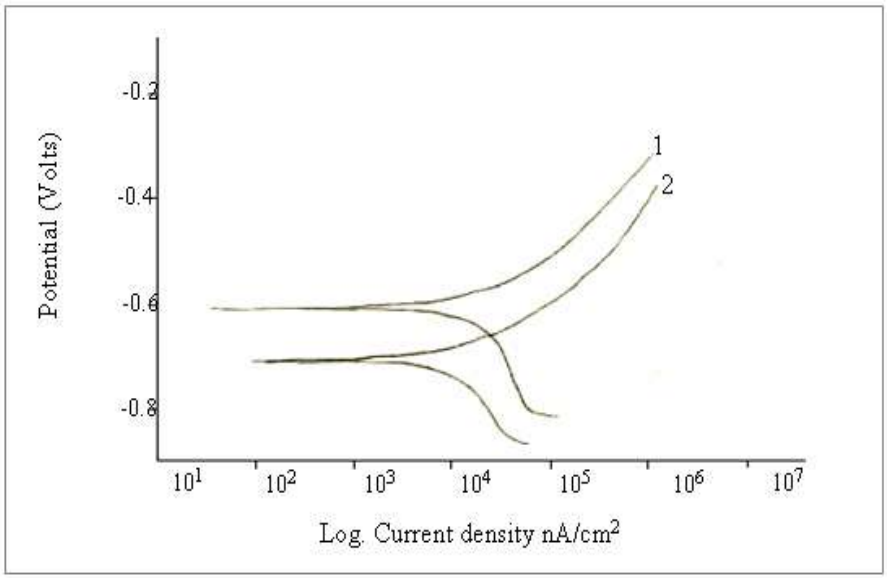
الشكل (٥) : طيف الاشعة فوق البنفسجية للامين لكنين



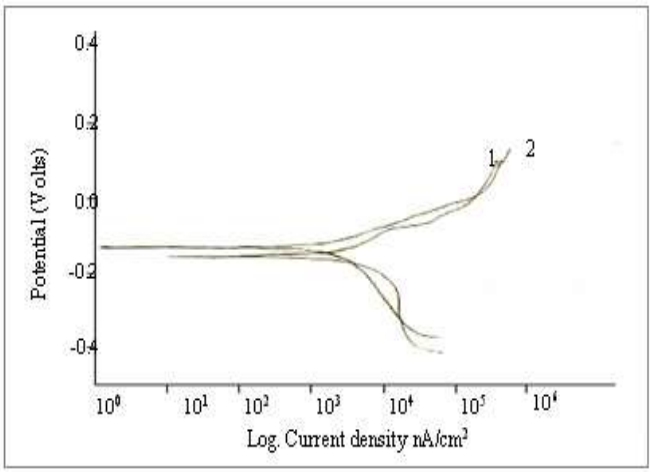
الشكل (٦) : طيف الاشعة فوق البنفسجية للامين مثيلول لكنين

الطول الموجي الاقصى	a لتر$^{-1}$. غم$^{-1}$. سم$^{-1}$	A	التركيز غم / لتر	الراتنج
٢٩١,٢	٦٣	١,٨٩	٠,٣	اللكنين
٢٨١,٠	٢٨	٠,٨٤	٠,٣	الامين لكنين
٢٧٨,٢	٣١	٠,٩٣	٠,٣	الامين مثيلول لكنين

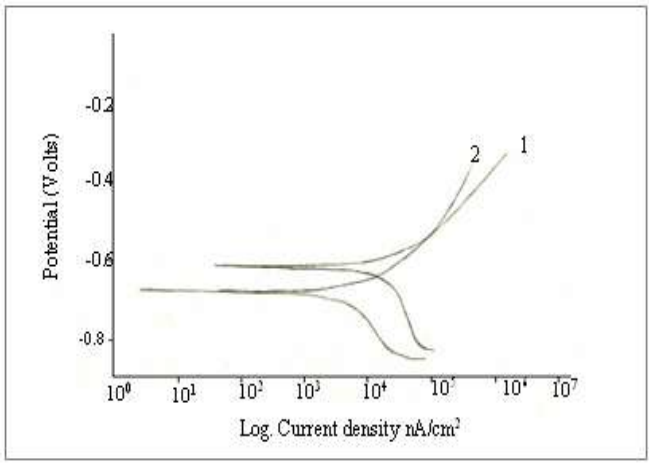
تم قياس معدل التاكل للكنين والراتنجات المحضرة وهي الامين لكنين والامين مثيلول لكنين بدرجة حرارة ٣٠مْ لسبيكتي الحديد الكاربوني والبراص في مياه شط العرب وبتراكيز تبدأ من ٠ ملغم /لتر الى ٣٥ ملغم /لتر وحيث وجد معدل التاكل للراتنجات الامينية يقل مع زيادة المادة المثبطة حتى نصل الى التركيز المفضل الذي يعطي اقل معدل تاكل بعد ذلك يزداد المعدل مع زيادة التركيز . وجد ان افضل تركيز من مثبط الامين لكنين (١٥،٢٠) ملغم / لتر لسبيكتي الحديد الكاربوني والبراص على
التوالي بينما تبلغ اعلى كفاءة تثبيط % (٨٨,٢٢ ، ٨٨,٣١) عند معدل تأكل (١,٦٩٦، ٠,٣٣١) على التوالي ، بينما بلغت كفاءة التثبيط لراتنج الامين مثيلول لكنين لسبيكتي الحديد الكاربوني والبراص% (٨٥,٠٦، ٨٠,١٥) ونجد بالمقارنة مع كفاءة التثبيط راتنج اللكنين والبالغة % (٥٧,٨٥،٥٩,٨٥) للحديد الكاربوني والبراص على التوالي ان كفاءة التثبيط لراتنج الامين لكنين والامين مثيلول لكنين اعلى من اللكنين بسبب احتواءه على مجاميع الامين التي تمتز بقوة على سطح المعدن وتكون غشاء واقي يحمي المعدن من التاكل وتسبب نقص في معدل التاكل وزيادة كفاءة التثبيط الاشكال(٧-١٢) .



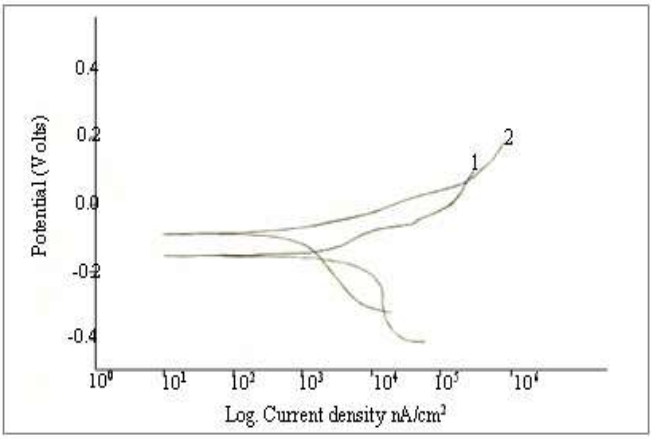
شكل (7) : يمثل منحنيات الأستقطاب للحديد الكاربوني 1- عدم وجود مثبط
2- بوجود المثبط اللكنين بتركيز 10 ملغم / لتر



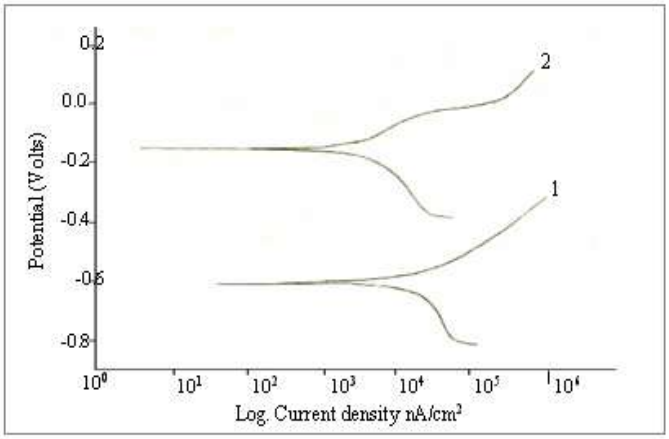
شكل (8) : يمثل منحنيات الأستقطاب للبراص 1-عدم وجود مثبط 2- بوجود المثبط اللكنين بتركيز 20 ملغم / لتر



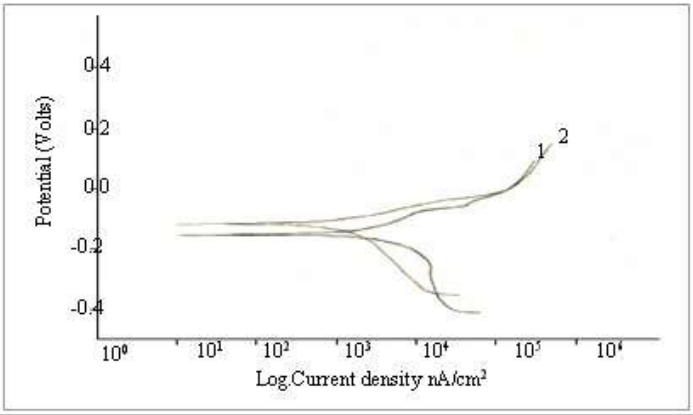
شكل (9) : يمثل منحنيات الأستقطاب للحديد الكاربوني 1- عدم وجود مثبط 2- بوجود المثبط الامين لكنين بتركيز ٢٠ ملغم / لتر



شكل (10) : يمثل منحنيات الأستقطاب للحديد الكاربوني 1- عدم وجود مثبط 2- بوجود المثبط الامين لكنين بتركيز 15 ملغم / لتر



شكل (11) : يمثل منحنيات الأستقطاب البراص 1- عدم وجود مثبط 2- بوجود المثبط امين مثيلول لكنين بتركيز 25 ملغم / لتر



شكل (12) : يمثل منحنيات الأستقطاب للحديد الكاربوني 1- عدم وجود مثبط 2- بوجود المثبط امين مثيلول لكنين بتركيز 20 ملغم / لتر

ومن خلال النتائج المستحصل عليها للراتنجات الأمينية المستخدمة في هذه الدراسة نجد ان هذه الراتنجات تعد من المثبطات الامتزازية لاحتوائها على مجاميع (NH_2) التي تعزز الانتشار والألتصاق المناسب بالسطح المعدني ،اذ تتحكم في معدل التآكل عن طريق التأثير على أي من التفاعلين الأنودي أو الكاثودي أو كلاهما .وان تأثير هذه المثبطات يكمن فعلها عن طريق تكوين غشاء ناتج من التجاذب الحاصل بين أيونات النتروجين الموجبة وسطح المعدن الذي يمثل القطب السالب ،ويعزله عن الوسط المسبب للتآكل وتدعى غالباً بالمثبطات الأستقطابية الجزيئية (Semipolar Inhibitors) .[13]

Referenes:

1. Q. A. Yousif (2001) ; " **M.Sc. Thesis** "; Dept. of Chemistry, College of Science , University of Baghdad , Baghdad ,IRAQ.

2. Ullmann's (2002) ; " **Encyclopedia of Ind. Chemistry** " ; 6 th ed , Electronic Release C, Wiley – VCH – Weinhein , Germany .

3. L. L. Shreir (1976) , " **Corrosion Metals / Environment Reaction** " , Butter Worths , London .

4. A. G. Collins (1975) ; "**Geochemistry of Oil field water** "; No.1, Amesterdam .

5. S. A. Gintsberg ; (1969), **Zashchita Metaiiov** , 5.

6. M. N. Desai and Y. C. Shah (1970) ; **Werkstoffeu. Korrosion** , 21(10).

7. J. Barbier and C. Fiaud (1974) ; **Metaux-Corrosion –Ind.** , 49(587/588).

8. R. L. Gronskij and V. P. Maklakova (1978) ; **VodopodEdgotovka Vodn. Rezhim. Khimkontrol Parosil . Ustanovkakh** , 6.

9. S. N. Banerjee and S. Misra (1989) ; **J.Corrosion** , 45 (9) .

10. G. A. Adam (2001) ; **National J. of Chemistry** ,1,121.

11. H. Z. Al-Swaaid (2000) ; " **M.Sc. Thesis** " Chem. Dept., College of Science , University of Basrah, Basrah , IRAQ.

12.R.A.Alberty(1987);"**physicalChemistry**" ;Wiley- interscience,N.Y.,7th Ed.,p943.

13. 82. D. Behrens (1988) ; " **Corrosion Hand book** "; Vol.3, VCH-Weinheim , Germany.