

Результаты натурных испытаний

Разработанные индикаторы были испытаны на газопроводах ООО "Мострансгаз". На рис. 7 приведены результаты испытаний на двух участках газопровода "Ставрополь—Москва, 2-я нитка": 1223 км — переход под кольцевой автодорогой (а) и 1208 км — пос. Львовский (б). Индикаторы располагались в околотрубном пространстве; при этом одна серия индикаторов находилась при потенциале коррозии, другая была подключена к трубе и поляризовалась током катодной защиты. Плотность тока катодной защиты на индикаторах не превышала 20 мкА/см².

На первом участке зарегистрирована высокая агрессивность грунта (2,2 мкм/сут), что может быть связано с загрязнением данного участка промышленными выбросами. Скорость коррозии под защитой составляет 0,011 мкм/сут. На втором участке (пос. Львовский) грунт малоагрессивный (0,035 мкм/сут), а скорость коррозии под защитой 0,008 мкм/сут. В целом оба участка могут быть оценены как эффективно защищенные, так как остаточная скорость коррозии не превышает 4 мкм в год.

Выводы

Разработан высокочувствительный индикатор, позволяющий определить скорость коррозии углеродистой стали в слабоагрессивной среде (до

$4 \cdot 10^{-2}$ мкм/год). Скорость коррозии стали свыше 1 мкм/год индикатор определяет в течение нескольких суток при использовании измерительного прибора с разрешением 10^{-2} Ом. Индикатор может быть использован для экспресс-оценки коррозионной агрессивности среды и для контроля параметров активной электрохимической защиты магистральных трубопроводов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайловский Ю. Н., Санько В. А., Соколов Н. А., Кудрявцев П. Н. // Защита металлов. 1978. Т. 14. № 4. С. 515.
2. Михайловский Ю. Н., Маршаков А. И., Петров Н. А. // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 3. С. 326.
3. Петров Н. А., Маршаков А. И., Михайловский Ю. Н. // В сб. Современные проблемы трубопроводного транспорта газа. М.: РАО "Газпром", 1998. С. 312.
4. Михайловский Ю. Н., Маршаков А. И., Игнатенко В. Э. и др. // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 6. С. 639.
5. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. М.: Госхимиздат, 1949.
6. Сыркин В. Г. Газофазная металлизация через карбонилы. М.: Металлургия, 1985.
7. Сыркин В. Г. CDV метод (химическое паровое осаждение). М.: Наука, 2000.
8. Улиг Г. Г., Ревн Р. У. Коррозия и борьба с ней. Л.: Химия, 1989.
9. Инструкция по защите городских подземных трубопроводов от коррозии. РД 153-394-091—01. М.: 4-й филиал Воениздата, 2002.
10. Руководство по эксплуатации систем коррозионного мониторинга магистральных трубопроводов. М.: ООО "ВНИИГАЗ", 2004.
11. ГОСТ Р 51164—98. Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии. Госстандарт России. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1998.

УДК 620.193

Коррозионная стойкость нержавеющей сталей в процессе химического синтеза сульфоксида бензилпенициллина

К. Р. Таранцева, В. С. Пахомов

*Пензенская государственная технологическая академия
Московский государственный университет инженерной экологии*

Статья поступила в редакцию 01.02.2005 г.

Приведены результаты исследования коррозионной стойкости нержавеющей сталей 12Х18Н10Т, 08Х22Н6Т, 08Х21Н6М2Т и 08Х18Г8Н2Т в процессе получения сульфоксида бензилпенициллина (СОБП). Показано, что во время синтеза СОБП все исследованные стали подвергаются питтинговой коррозии. Для проведения процессов синтеза рекомендовано использование эмалированной аппаратуры и аппаратуры, изготовленной из цветных сплавов.

Сульфоксид бензилпенициллина (СОБП) является полупродуктом в синтезе цефалексина — антибиотика широкого спектра действия, применяемого в мировой практике здравоохранения для лечения различных заболеваний.

Поскольку освоение этого антибиотика в нашей стране только начинается и проведение промышленных испытаний в настоящее время не представляется возможным, коррозионную стойкость сталей 12Х18Н10Т, 08Х22Н6Т, 08Х21Н6М2Т и 08Х18Г8Н2Т, используемых в аппаратуре для синтеза СОБП, оценивали по результатам электрохимических исследований.

Экспериментальная часть

Образцы для электрохимических испытаний вырезали из листового проката сталей марок 12Х18Н10Т, 08Х22Н6Т, 08Х21Н6М2Т и 08Х18Г8Н2Т промышленного производства, химический состав

которых приведен в табл. 1. Дополнительную термическую обработку сталей не проводили и изучали их в состоянии поставки.

Перед опытом образец зачищали наждачной бумагой, обрабатывали этиловым спиртом и промывали дистиллированной водой. Отношение площади поверхности образца к объему реакционной массы находилось в пределах 1:8 до 1:10, т. е. соответствовало регламентным условиям.

Окислительно-восстановительный потенциал (E) и рН реакционной массы, потенциал стали (ϕ) измеряли ионамерами ЭВ-74. Анодные потенциодинамические кривые снимали на потенциостате П-5827М со скоростью развертки 15 мВ/мин в электрохимической ячейке с неразделенными катодным и анодным пространствами на образцах, изготовленных в виде флажков с площадью 2 см². Электрод сравнения насыщенный каломельный. В качестве вспомогательного электрода использовали платину [1, 2].

Результаты эксперимента обработаны с помощью математического аппарата на основе нормального закона распределения ошибок [3]. Каждый опыт повторяли 5–8 раз. Степень полноты протекания реакции и качественный состав продуктов оценивали с помощью тонкослойной хроматографии на бумаге [4–6]. Процентное содержание продуктов разложения (примесей) в сульфоксиде бензилпенициллина определяли на спектрофотометре СФ-26.

Электрохимические испытания проводили на двух основных стадиях синтеза СОБП: на стадии окисления бензилпенициллина пероксидом водорода и на стадии выделения сульфоксида бензилпенициллина из раствора подкислением соляной кислотой.

Обсуждение результатов

Результаты измерения потенциалов сталей 12Х18Н10Т, 08Х22Н6Т, 08Х21Н6М2Т и 08Х18Г8Н2Т в реакционной массе на различных стадиях синтеза сульфоксида бензилпенициллина приведены в табл. 2. Из нее видно, что в исходном водном растворе бензилпенициллина стационарные потенциалы исследованных сталей имеют близкие отрицательные значения.

На стадии окисления бензилпенициллина пероксидом водорода, т. е. в растворе СОБП происходит анодная поляризация металла. Следует отметить, что при этом поляризуемость аусте-

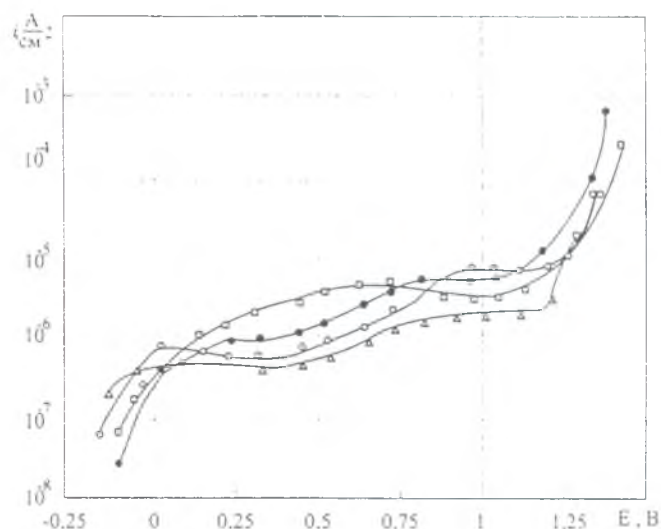


Рис. 1. Анодные потенциодинамические ($V = 15$ мВ/мин) кривые сталей 12Х18Н10Т (●), 08Х22Н6Т (○), 08Х21Н6М2Т (△) и 08Х18Г8Н2Т (□) в растворе сульфоксида бензилпенициллина

нитно-ферритных сталей 08Х22Н6Т, 08Х21Н6М2Т и 08Х18Г8Н2Т выше, чем аустенитной стали 12Х18Н10Т. Так, у первых сталей потенциал смещается в положительную область на 560...590 мВ, а у последней — на 315 мВ.

В процессе перемешивания раствора СОБП в течение 1,5 ч наблюдается разблагораживание потенциалов сталей. Это связано, очевидно, с нарушением защитной пленки на образцах движущейся реакционной массой и снижением содержания окислителя в растворе. На стадии выделения СОБП из реакционной массы подкислением раствора соляной кислотой отмечена катодная поляризация сталей 12Х18Н10Т, 08Х18Г8Н2Т, 08Х22Н6Т и анодная поляризация стали 08Х21Н6М2Т.

Из анализа анодных кривых исследованных сталей в растворе сульфоксида бензилпенициллина (рис. 1) следует, что сразу после синтеза СОБП стационарные потенциалы сталей в этом растворе находятся в пассивной области (скорость коррозии сталей незначительна и практически одинакова).

На заключительной стадии процесса в суспензии СОБП потенциалы коррозии сталей 08Х22Н6Т, 08Х18Г8Н2Т и 12Х18Н10Т находятся в области потенциалов питтингообразования (рис. 2б–г). Потенциал коррозии стали 08Х21Н6М2Т больше потенциала репассивации, но меньше потенциала питтингообразования, поэтому при нарушении

1. Химический состав исследованных сталей

Марка стали	Содержание элементов, % (мас.)										
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	S	P	N	Cu
08Х22Н6Т	0,07	0,37	0,72	21,2	5,5	—	0,36	0,02	0,03	—	—
08Х21Н6М2Т	0,07	0,34	0,42	21,3	6,4	2,12	0,23	0,02	0,03	—	—
08Х18Г8Н2Т	0,07	0,41	9,40	17,1	2,4	—	0,40	0,02	0,02	—	—
12Х18Н10Т	0,10	0,53	0,87	17,8	9,3	—	0,54	0,02	0,03	—	—

пассивной защитной пленки эта сталь также может подвергаться питтинговой коррозии (см. рис. 2а).

Известно, что многие органические соединения (в том числе антибиотики и их полупродукты) являются ингибиторами коррозии. С целью выявления влияния СОБП на коррозионную стойкость исследованных сталей были сняты анодные потенциодинамические кривые в растворе соляной кислоты с pH 1,65. Из рис. 2 видно, что сопротивляемость питтингообразованию сталей 08X21H6M2T, 08X22H6T, 08X18Г8H2T и 12X18H10T в растворе HCl аналогична указанному виду разрушения в суспензии сульфоксида бензилпенициллина и соляной кислоты. Это свидетельствует о том, что СОБП не является ингибитором коррозии. Однако скорость коррозии исследованных сталей в растворе соляной кислоты меньше.

Повышенная скорость коррозии исследованных сталей в суспензии СОБП и HCl вызвана, в данном случае, абразивным истиранием пассив-

ной пленки на поверхности стали твердыми частицами движущейся реакционной массы и затруднением восстановления пассивной пленки в этих условиях. Это было экспериментально подтверждено нами ранее при изучении влияния скорости движения среды на количество металлических примесей на стадии кристаллизации стерильных субстанций различных антибиотиков.

Таким образом, выполненные исследования показали, что лучшей сопротивляемостью коррозионному разрушению в технологических средах получения СОБП из испытанных материалов обладает сталь 08X21H6M2T. Это связано с легированием ее молибденом, который повышает коррозионную стойкость материалов в агрессивных средах, содержащих ионы хлора.

Кроме требования высокой коррозионной стойкости к конструкционным материалам в микро-фармацевтическом производстве предъявляется требование их минимального влияния на

.. Изменение потенциалов исследованных сталей в процессе получения СОБП

Стадия процесса	№ опыта	Значение потенциала, мВ, стали			
		12X18H10T	08X18Г8H2T	08X22H6T	08X21H6M2T
Водный раствор бензилпенициллина (исходное состояние). Катализатор вольфрамат натрия	1	-170	-195	-185	-195
	2	-175	-140	-170	-70
	3	-135	-105	-115	-35
	4	-135	-165	-115	-90
	5	-170	-115	-115	-105
	6	-145	-135	—	-35
	7	-120	—	—	—
Окисление бензилпенициллина пероксидом водорода (раствор СОБП)	1	+145	+380	+405	+365
	2	+190	+405	+395	+410
	3	+310	+400	+330	+405
	4	+85	+360	+425	+440
	5	+400	+270	+460	+405
	6	+390	+210	—	+465
	7	+420	—	—	—
Перемешивание раствора СОБП (1,5 ч)	1	+30	+345	+350	+350
	2	+20	+385	+315	+250
	3	+50	+355	+225	+240
	4	+100	+280	+360	-20
	5	+315	+90	+380	+385
	6	+280	+25	—	+280
	7	+300	—	—	—
Выделение СОБП из реакционной массы подкислением среды 18 %-ным раствором HCl до pH 1,65 (суспензия сульфоксида бензилпенициллина)	1	-75	-70	+195	+400
	2	-80	+215	+380	+250
	3	-50	-75	+140	+280
	4	+1	-90	+300	-50
	5	+245	-40	+225	+485
	6	+20	-40	—	+465
	7	0	—	—	—
Перемешивание суспензии (0,5 ч)	1	-85	-105	+65	+380
	2	-95	-95	+130	+45
	3	-50	-165	+75	+185
	4	0	-160	+120	-55
	5	+135	-135	+145	+370
	6	-10	-45	—	+370
	7	-20	—	—	—

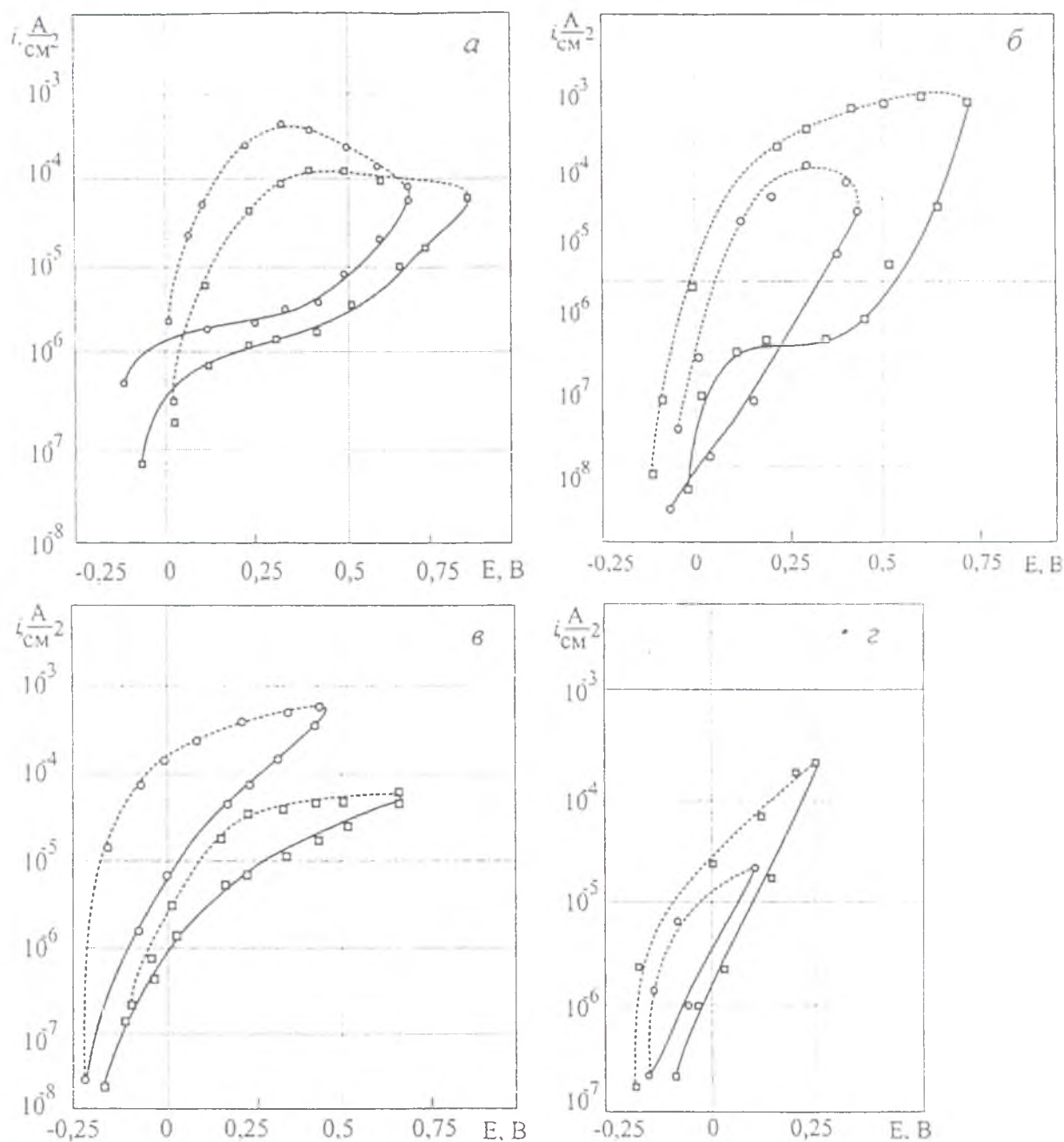


Рис. 2. Анодные потенциодинамические кривые (прямой (—) и обратный (---) ход) сталей 08X21H6M2T (а), 08X22H6T (б), 08X18Г8Н2Т (в), 12X18Н10Т (г):
 ○ — в растворе сульфоксида бензилпенициллина; □ — в растворе соляной кислоты (рН 1,65)

качество получаемого лекарственного средства, поскольку переходящие в реакционную среду в результате коррозии ионы металлов могут ухудшать качество антибиотиков и их полупродуктов. Поэтому помимо коррозионных испытаний проводилась оценка влияния вышеназванных сталей на качество сульфоксида бензилпенициллина. Для этого при проведении электрохимических исследований коррозионной стойкости сталей наряду с определением их потенциалов в реакционных массах измеряли рН и окислительно-восстановительные потенциалы сред (табл. 3).

Известно, что химическая реакция характеризуется определенными значениями рН и окислительно-восстановительного потенциала среды. Отклонение величин указанных параметров от оптимальных свидетельствует об изменении хода реакции и, вероятно, состава ее продуктов. Поэтому косвенную оценку влияния продуктов коррозии на ход реакции и получаемый продукт можно осуществлять по изменению рН и окислительно-восстановительного потенциала реакционной среды.

Из представленных в табл. 3 данных видно, что присутствие в реакционной среде продуктов кор-

3. Параметры реакционных сред стадий получения сульфоксида бензилпенициллина

Стадия процесса	Параметр	Стекло	Марка стали			
			12X18H10T	08X18Г8H2T	08X22H6T	08X21H6M2T
Водный раствор бензилпенициллина (исходный раствор). Катализатор вольфрамат натрия	pH	$\frac{7,38 - 7,82}{7,60}$	$\frac{7,67 - 8,01}{7,84}$	$\frac{7,61 - 7,99}{7,80}$	$\frac{7,70 - 7,90}{7,80}$	$\frac{7,51 - 7,61}{7,56}$
	E, мВ	$\frac{149 - 169}{159}$	$\frac{135 - 151}{143}$	$\frac{139 - 177}{158}$	$\frac{127 - 151}{139}$	$\frac{132 - 172}{152}$
Окисление бензилпенициллина пероксидом водорода (раствор СОБП)	pH	$\frac{4,29 - 4,63}{4,46}$	$\frac{4,62 - 5,10}{4,82}$	$\frac{4,51 - 5,07}{4,79}$	$\frac{4,59 - 4,97}{4,78}$	$\frac{4,30 - 4,58}{4,44}$
	E, мВ	$\frac{359 - 379}{369}$	$\frac{347 - 363}{355}$	$\frac{372 - 396}{383}$	$\frac{377 - 393}{385}$	$\frac{324 - 361}{344}$
Выделение СОБП из реакционной среды подкислением соляной кислотой (pH 1,65)	E, мВ	$\frac{516 - 544}{530}$	$\frac{501 - 547}{524}$	$\frac{564 - 606}{585}$	$\frac{532 - 578}{555}$	$\frac{426 - 546}{486}$

Примечание. В знаменателе приведены средние значения параметров, в числителе — их доверительный интервал с вероятностью 0,95.

розии исследуемых сталей приводит к изменению ее значения pH и окислительно-восстановительного потенциала. Оценка различия средних значений окислительно-восстановительных потенциалов реакционных масс на стадии окисления бензилпенициллина пероксидом водорода по коэффициенту Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 показала, что оно — значимо. Следовательно, можно считать, что продукты коррозии оказывают влияние на протекание реакции и, вероятно, на качество сульфоксида бензилпенициллина.

Качественная оценка СОБП, полученного в присутствии коррозионно-стойких сталей, методом тонкослойной хроматографии на бумаге показала, что во всех случаях в сульфоксиде бензилпенициллина выявлялись сульфоны и остаточный бензилпенициллин. Аналогичные результаты были получены при анализе СОБП, изготовленного при использовании промышленного оборудования.

Результаты спектрофотометрического анализа подтвердили тенденцию увеличения в СОБП количества примесей в присутствии в реакционной среде образцов исследованных сталей, о чем свидетельствуют данные, приведенные ниже.

Конструкционный материал	Доля примесей, % (мас.)*
Стекло	$\frac{0,5 - 2,1}{1,1}$
Стали:	
12X18H10T	$\frac{0,6 - 4,0}{2,1}$
08X18Г8H2T	$\frac{0,4 - 5,2}{1,8}$
08X22H6T	$\frac{0,4 - 2,7}{1,6}$
08X21H6M2T	$\frac{1,2 - 3,5}{2,6}$

* В знаменателе приведены средние значения, в числителе — минимальные и максимальные.

Выводы

1. На стадии окисления бензилпенициллина пероксидом водорода коррозия сталей 12X18H10T, 08X22H6T, 08X21H6M2T и 08X18Г8H2T незначительна. Стационарные потенциалы исследованных сталей находятся в пассивной области.

2. На стадии выделения сульфоксида бензилпенициллина из реакционной массы подкислением 18 %-ной соляной кислотой стационарные потенциалы сталей 12X18H10T, 08X22H6T, 08X18Г8H2T соответствуют потенциалу питтингообразования. Лучшей сопротивляемостью коррозионному разрушению обладает сталь 08X21H6M2T, стационарный потенциал которой находится в пассивной области.

3. Выявлена тенденция ухудшения качества СОБП вследствие попадания продуктов коррозии в реакционную среду. В связи с этим рекомендуется для химического синтеза СОБП применять эмалированную аппаратуру либо аппаратуру, изготовленную из цветных сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фокин М. Н., Жигалова К. А. Методы коррозионных испытаний металлов. М.: Металлургия, 1986. 80 с.
2. Фрейман Л. И., Флис Я., Пражак М. и др. Об унификации методов ускоренных испытаний нержавеющей стали на стойкость против питтинговой коррозии. Электрохимические испытания // Защита металлов. 1986. Т. 22. № 2. С. 179—195.
3. Кибардин С. А., Макаров К. А. Тонкослойная хроматография в органической химии. М.: Химия, 1978. 124 с.
4. ГОСТ 11.004—74. Прикладная статистика. Правила определения оценок и доверительных границ для параметров нормального распределения.
5. Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок распределения ошибок измерений. Л.: Наука, 1967. 88 с.
6. Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике. М.: Наука. 1967. 608 с.