УДК 620.197.3

ПОДСОЛНЕЧНЫЙ И РАПСОВЫЙ ЛЕЦИТИНЫ КАК ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ СТАЛИ

Бережная А.Г., Иващенко О.А., Чернявина В.В.

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, e-mail: ber@sfedu.ru

Гравиметрическими измерениями, проведенными в статических и динамических условиях, методом снятия поляризационных кривых изучены рапсовый и подсолнечный лецитины как ингибиторы коррозии низкоуглеродистой стали в нейтральных и кислых хлоридных, а также высоко минерализованных средах. Установлено, что растворы исследованных лецитинов в дизельном топливе могут использоваться как ингибиторы коррозии стали в нейтральных хлоридных и в высоко минерализованных средах. Показано, что лецитины влияют на скорость катодного и анодного процессов, образуют на поверхности образцов пленку. При повышенной температуре лучшими защитными свойствами по отношению к анодному растворению стали обладает подсолнечный лецитин.

Ключевые слова: коррозия, низкоуглеродистая сталь, ингибитор, лецитин, нейтральный хлоридный раствор

SUNFLOWER AND RAPE LETSITINA AS INHIBITORS OF CORROSION STEEL

Berezhnaya A.G., Ivashchenko O.A., Chernyavina V.V.

Southern Federal University, Rostov-on-Don, e-mail: ber@sfedu.ru

Rape and sunflower lecithin as inhibitors of corrosion of low-carbon steel in neutral and the sour chloride, and also highly mineralized environments were studied by the gravimetric measurements taken in static and dynamic conditions, method of removal of polarizing curves. It was established that solutions of the studied lecithin in diesel fuel may be used as corrosion inhibitors of steel in neutral chloride and in highly mineralized environments. It was shown that lecithin changes the cathodic and anode reaction rate of corrosion, forms a film on a surface of samples. At the increased temperature the best protective properties in relation to anode dissolution of steel sunflower lecithin possesses.

Keywords: corrosion, low-carbon steel, inhibitor, lecithin, neutral chloride solution

Лецитины или фосфатидилхолины – соединения общей формулы $ROCH_2$-CH(OR') $CH_2OP(O)(O')O(CH_2)2N(CH_3)_3$, где R-обычно ацил насыщенной, R'-ненасыщенной кислоты с 16-24 атомами С в цепи (преобладают кислоты C_{16} и C_{18}) [4,1]. Состав и свойства сырых лецитинов зависят от источника, условий получения и исходного спектра составляющих их фосфолипидов. Основными фосфолипидами, содержащимися в рапсовых лецитинах в отличие от подсолнечных, являются фосфатидилхолины и фосфатидил-этаноламины. Кроме этого в рапсовом лецитине больше олеиновой кислоты, но меньше высших насыщенных кислот, чем в подсолнечном [4, 1].

Рапсовое масло, отстои подсолнечного масла и фосфолипиды исследовались как ингибиторы атмосферной коррозии и коррозии ряда металлов в нейтральных средах [2-3]. Поскольку в сырых лецитинах одновременно содержатся масла, фосфолипиды, насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, представлялось целесообразным рассмотреть их в качестве ингибиторов коррозии низкоуглеродистой стали [6-8]. Несомненным достоинством данных реагентов является экологическая безопасность, доступность и дешевизна.

Материалы и методы исследования

В качестве ингибиторов коррозии исследовали растворы подсолнечного (ПЛ) и рапсового (РЛ) в дизельном топливе. Массовая доля лецитинов составляла 10%. Коррозионное поведение стали 3 изучали в 3%-ном растворе хлорида натрия без и в присутствии лецитинов с концентрацией С = 25-150 мг/л. Коррозионные измерения проведены в статическом и динамическом режиме, методика и оценка эффективности ингибиторов описаны ранее [9].

Электрохимические измерения проводили на неподвижном электроде (S = 1 см^2) на потенциостате ПИ-50-1.1 в термостатируемой трехэлектродной ячейке с разделенными католитом и анолитом. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный, вспомогательный – платиновый. Потенциалы (Е) приведены относительно нас. х.с.э. Поляризационные кривые снимали ступенчато от меньшего Е к большему с выдержкой 1 минута при каждом значении потенциала. Интервал рабочих температур – 20-55 °С.

Результаты исследования и их обсуждение

Влияние растворов рапсового и подсолнечного лецитинов на коррозию стали 3 в нейтральных средах исследовали в двух режимах – статическом и динамическом. Скорости коррозии K стали 3 при различных концентрациях изученных лецитинов, коэффициенты торможения γ и степень защиты Z представлены в табл. 1.

Таблица 1

Скорость коррозии стали 3, коэффициенты торможения и степень защиты в зависимости от режима коррозионных измерений и концентрации лецитинов

С, мг/л	K,г/(м²час)	g	Z,%	K,г/(м²час)	g	Z,%
	статика, j_0 = 0,110 г/(м²час)			динамика j_0 = 0,063 г/(м²час)		
	Рапсовый лецитин					
50	0,140	7,7	86,9	0,0770	0,8	-
75	0,025	8,7	88,5	0,0660	1,0	-
100	0,004	26,0	96,2	0,0300	2,1	52,6
125	0,004	26,0	96,2	0,0250	2,5	60,5
150	0,004	26,0	96,2	0,0200	3,2	68,5
	Подсолнечный лецитин					
50	0,017	6,5	84,6	0,0230	2,6	61,1
75	0,010	10,4	90,4	0,0200	3,1	66,7
100	0,006	19,5	94,9	0,0030	18,0	94,4
125	0,004	26,0	96,2	0,0013	45,0	97,8
150	0,004	26,0	96,2	0,0013	45,0	97,8

Как видно из табличных данных оба лецитина могут быть рекомендованы как ингибиторы коррозии в нейтральных хлоридных средах, поскольку независимо от режима проведения коррозионных испытаний они обеспечивают высокую степень защиты низкоуглеродистой стали.

В статических условиях выход на предельную степень защиты реализуется при концентрации 100 мг/л. В динамическом режиме для рапсового лецитина в исследованном концентрационном диапазоне предельная степень защиты не реализуется. В случае же подсолнечного лецитина максимальная степень защиты наблюдается при С = 125 мг/л. Отсутствие предельной степени защиты или ее реализация при больших С по сравнению с статическим режимом связано с затруднением образования пленки ингибитора на поверхности стали. Исследованные лецитины проявляют защитные свойства за счет формирования на поверхности металла пленок фосфор- содержащих анионов ингибитора, а также радикалов ненасыщеных кислот, которые блокируют образование комплекса $Fe(OH)_{адс}$ и затрудняют протекание коррозии стали.

Отличие коэффициентов торможения рапсового и подсолнечного лецитинов при динамических измерениях можно связать с разным их составом и, соответственно, разной способностью образовывать защитную пленку на стали. Известно, что масло и фосфолипиды, содержащиеся в рапсовых лецитинах, по степени ненасыщенности жирных кислот значительно отличаются от масла и фосфолипидов, содержащихся в подсолнечных лецитинах. Содержание мононенасыщенных жирных кислот, в том числе олеиновой кислоты, в масле и фосфолипидах, выделенных из рапсовых лецитинов, выше в 2,4 и 3,4 раза соответственно, по сравнению с содержанием указанных кислот в масле и фосфолипидах, выделенных из подсолнечных лецитинов. В тоже время содержание полиненасыщенных жирных кислот в масле и фосфолипидах, выделенных из рапсовых лецитинов, значительно ниже, чем в масле и фосфолипидах, выделенных из подсолнечных лецитинов. Отличительной особенностью жирнокислотного состава масла и фосфолипидов, содержащихся в рапсовых лецитинах, по сравнению с подсолнечными лецитинами, является присутствие незначительного количества эруковой (цис-13-докозеновой) кислоты [4].

Различие в химическом составе рапсового и подсолнечного лецитинов проявляется и в их влиянии на частные электродные реакции коррозионного процесса при изменении температуры.

В нейтральных неаэрированных хлоридных средах коррозия стали протекает со смешанной кислородно-водородной деполяризацией. Лецитины создают на поверхности стали собственную пленку, которая является дополнительным механическим барьером для восстановления водорода и диффузии растворенного кислорода к поверхности стали. Подсолнечный лецитин практически при всех исследованных концентрациях уменьшает потенциал коррозии стали 3 и снижает скорость катодной реакции, а рапсовый при больших С увеличивает $E_{кор}$ и поляризуемость анодной реакции, рис. 1.

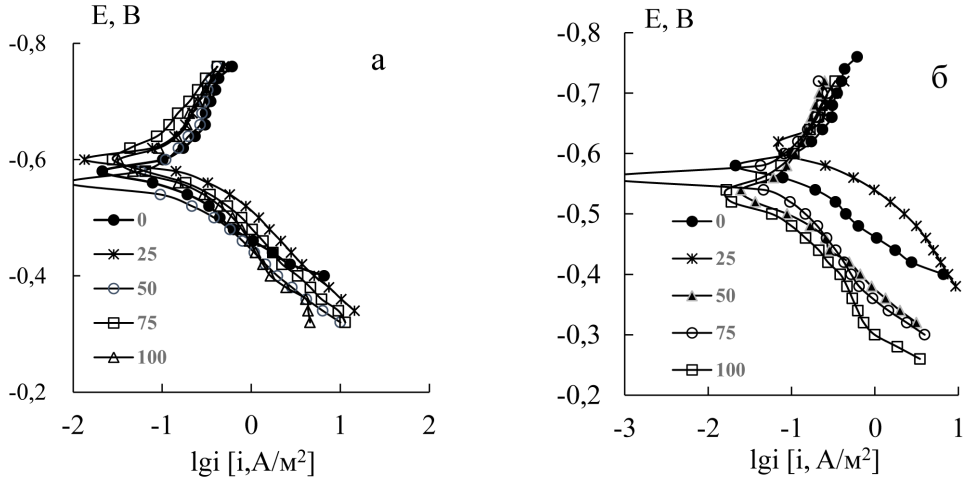

Рис. 1. Поляризационные кривые стали 3 в хлоридном растворе без (0) и в присутствии подсолнечного (а) и рапсового (б) лецитинов. Цифры на графиках – концентрация лецитинов

Таблица 2

Зависимость коэффициента торможения от потенциала, концентрации и природы лецитина, t = 20 °C

-E, B	Значения γ для концентраций лецитинов, C (мг/л)							
	25		50		75		100	
	РЛ	ПЛ	РЛ	ПЛ	РЛ	ПЛ	РЛ	ПЛ
0,72	1,09	1,26	1,26	1,26	1,86	1,58	1,20	1,26
0,70	1,12	1,41	1,74	1,17	1,74	1,78	1,35	1,41
0,65	1,41	1,70	1,78	1,15	1,70	1,70	1,62	1,66
0,50	0,19	0,35	5,01	1,12	3,02	0,58	7,94	0,71
0,45	0,32	0,56	5,01	1,51	4,57	0,89	7,41	1,35
0,40	0,89	1,35	10,72	3,39	13,49	2,04	16,98	4,07

Таблица 3

Значения эффективной энергии активации коррозии, катодной (-0,64 B) и анодной (-0,36 B) реакции, $C_{лец}$ = 100 мг/л

Среда	Значения $E_{ак}$ (кДж/моль) для потенциалов- E,B		
	$E_{кор}$	0,64	0,36
3%-ный NaCl	86,5	22,6	133,2
3%-ный NaCl + РЛ	101,3	34,1	189,0
3%-ный NaCl + ПЛ	92,5	37,2	115,9

Торможение подсолнечным лецитином катодной реакции и уменьшение $E_{кор}$ ведет к кажущемуся стимулированию анодной реакции в более электроотрицательной области потенциалов. При E > -0,38B при большинстве C стимулирование сменяется торможением процесса, табл. 2.

Рапсовый лецитин в большей степени при C > 50 мг/л тормозит анодную реакцию.

Защитное действие лецитинов зависит от температуры t. Увеличение t по-разному влияет на коррозию стали, протекающую с чисто кислородной и чисто водородной деполяризацией. Известно, что увеличение скорости коррозии в два раза наблюдается при росте температуры на 30 и 10 °C если процесс протекает с кислородной и водородной деполяризацией соответственно [5]. Следует заметить, что скорость коррозии стали, определенная из поляризационных измерений, при повышении температуры на 30 °C не удваивается, как должно быть

в случае только кислородной деполяризации, а растет практически в четыре с половиной раза. В случае, чисто водородной деполяризации она должна была увеличиться почти в шесть раз. Из вышеуказанного следует, что вклад водородной деполяризации достаточно большой. В согласии с этим находятся и расчетные значения эффективной энергии активации коррозии и частных электродных реакций, табл. 3.

Полученные значения $E_{ак}$ свидетельствуют о том, что катодная реакция протекает в условиях смешанного диффузионно-кинетического контроля, а коррозия и анодная реакция – кинетического. Исследованные лецитины увеличивают эффективную энергию активации коррозии и катодной реакции, подсолнечный лецитин уменьшает ее значение для анодной реакции, табл. 3. Практически при всех исследованных t лецитины тормозят анодный и катодный процессы на стали 3, рис. 2. Оба лецитина увеличивают потенциал коррозии стали, что может свидетельствовать о преимущественном торможении анодной реакции.

Существенное изменение потенциала коррозии в присутствии лецитинов затрудняет расчет коэффициентов торможения при одинаковых потенциалах и зачастую вызывает кажущееся стимулирование процесса, рис. 2. При этом, следует отметить, что оба лецитина в большей части увеличивают поляризуемость b_a анодной реакции в исследованном температурном интервале, табл. 4.

Таблица 4

Зависимость b_a от температуры и природы лецитина

t, °C	Значения b_a (мВ) для лецитинов		
	0	ПЛ	РЛ
30	55	56	55
35	50	100	75
40	55	125	133
45	71	125	120
50	67	57	125
55	63	63	67

Рост температуры не приводит к изменению механизма растворения стали в хлоридном растворе без лецитинов. В интервале температуры от 35 до 50 С рапсовый и подсолнечный лецитины меняют механизм растворения стали, о чем свидетельствуют повышенные значения тафелевого коэффициента.

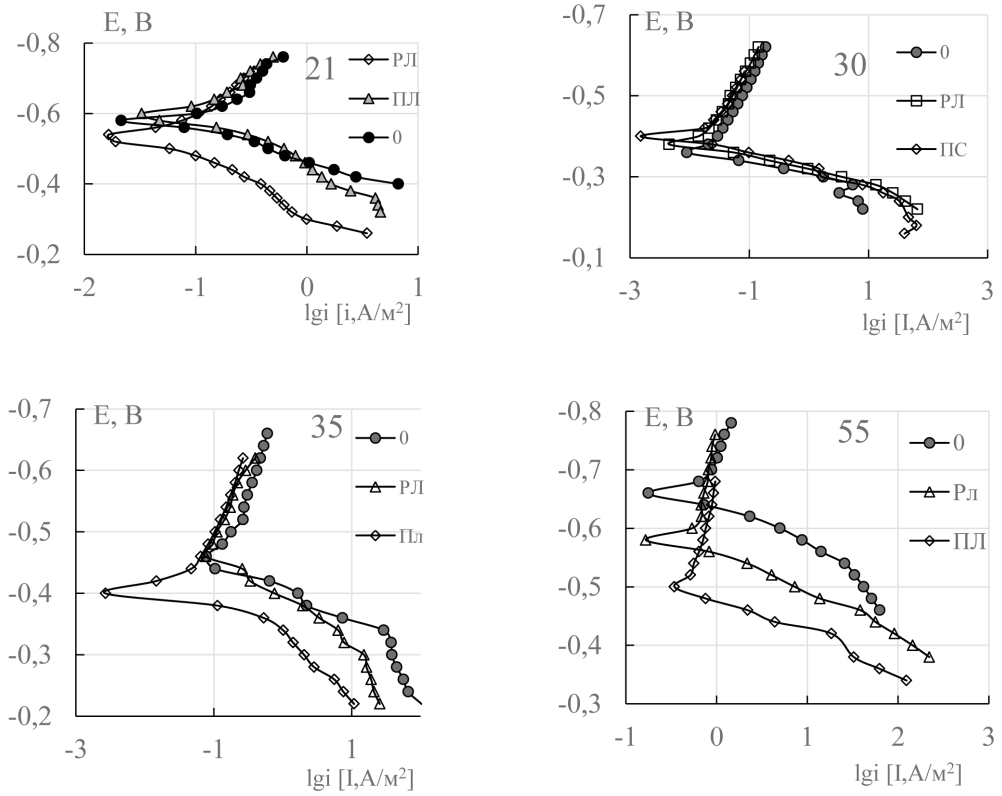

Рис. 2. Поляризационные кривые стали 3 в хлоридном растворе без (0) и при наличии лецитинов (РЛ,ПЛ) при разных температурах, С = 100 мг/л. Название диаграммы- температура, °С

Выводы

1. Растворы подсолнечного и рапсового лецитинов с массовой долей 10–25 % в дизельном топливе могут использоваться как ингибиторы коррозии стали в нейтральных хлоридных и высоко минерализованных средах.

2 При коррозии стали в обычных условиях предельная степень защиты реализуется при дозировке 10-ти процентных лецитиновых растворов 100 мг/л. Данная концентрация обеспечивает требуемую защиту стали в нейтральных средах как в статических, так и в динамических условиях.

3. Защитное действие лецитинов связано как с образованием пленки, так и изменением кажущейся энергии активации протекающих процессов.

Список литературы

1. Белина Н.Н., Герасименко Е.О., Бутина Е.А., Воронцова О.С., Спильник Е.П. Разработка технологии получения модифицированных лецитинов // Научный журнал КубГАУ. – 2013. – № 91(07). – С. 1–10.

2. Бернацкий П.Н., Шель Н.В., Панфилова Ю.В., Акользин А.П. Защита меди и латуни композициями рапсового масла с продуктами очистки отработавших моторных масел от коррозии в атмосферах, содержащих SO_2 // Практика противокоррозионной защиты. – 2012. – № 1(63). – С. 53–59.

3. Вигдорович В.И., Таныгин А.Ю., Таныгина Е.Д., Селеменев В.Ф., Назарова А.А. Составы на основе рапсового масла для защиты от атмосферной коррозии металлических конструкций // Химия и технология топлив и масел. – 2009. – № 2. – С. 31–38.

4. Лисовая Е.В., Викторова Е.П., Агафонов О.С., Корнен Н.Н., Шахрай Т.А. Сравнительная оценка ядерномагнитных релаксационных характеристик подсолнечных и рапсовых лецитинов // Научный журнал КубГАУ. – 2015. – № 113(09). – С. 1–13.

5. Улиг Г.Г., Реви Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.

6. Урядников А.А., Камышова М.А., Цыганкова Л.Е. Использование отстоев подсолнечного масла для защиты стали от атмосферной коррозии // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2013. – Т.18, № 1. – С. 413–419.

7. Урядников А.А., Таныгина Е.Д., Цыганкова Л.Е. Утилизация отходов производства растительных масел для создания защитных составов против атмосферной коррозии стальных изделий // Коррозия: материалы, защита. – 2012. – № 3. – С. 19–23.

8. Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Бернацкий П.Н., Панфилова Ю.В., Акользин А.П. Коррозия и защита стали композициями на основе рапсового масла в атмосфере с повышенной концентрацией SO_2 // Практика противокоррозионной защиты. – 2013. – № 1(67). – С. 33–37.

9. Чернявина В.В., Иващенко О.А. Изучение защитных свойств новых ингибиторов углекислотной коррозии Ст3 в модельных минерализованных средах // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2013. – Т. 18, № 5. – С. 2338–2341.