

ПРОДУКТЫ КОНВЕРСИИ БИОМАССЫ КАК ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ СТАЛИ

© В. И. Мишуров¹, Е. Н. Шубина¹, В. А. Клушин²,
А. А. Чижикова², В. П. Кашпарова², А. Г. Бережная³

¹ Донской государственной технической университет, Ростов-на-Дону

² Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М. И. Платова,
Новочеркасск

³ Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
E-mail: vimishurov@gmail.com

Поступила в Редакцию 25 сентября 2018 г.

После доработки 17 февраля 2019 г.

Принята к публикации 7 марта 2019 г.

Побочные продукты конверсии растительной биомассы (многокомпонентная смола) были исследованы в сравнении с целевыми продуктами процесса (5-гидрокси-метилфурфурол, 2,5-диформилфуран) как ингибиторы коррозии низкоуглеродистой стали в серной кислоте при температурах 25–90°C. Гравиметрическим методом определено ингибирующее действие добавок, все они проявляют средние защитные эффекты в кислой среде, степень защиты в 1 М серной кислоте при комнатной температуре составляет более 80%. Потенциодинамическим поляризационным методом определено влияние добавок на частные реакции коррозионного процесса. Показано, что смола и 2,5-диформилфуран проявляют себя как добавки катодного типа, а 5-гидрокси-метилфурфурол — смешанного. По результатам температурно-кинетических расчетов определен механизм действия ингибиторов, коррозионный процесс в присутствии добавок протекает преимущественно с кинетическим контролем.

Ключевые слова: коррозия; низкоуглеродистая сталь; ингибитор; конверсия биомассы; фурановые производные

DOI: 10.1134/S0044461819050062

Защита металлов от коррозии с использованием ингибиторов успешно применяется в различных отраслях. Эффективными ингибирующими добавками являются отходы различных химических производств [1, 2].

В связи с ограниченностью ископаемых ресурсов и нарастанием экологических проблем в последнее время активно разрабатываются методы переработки растительной биомассы в фурановые производные с целью их дальнейшего использования в химической промышленности. Одним из наиболее перспективных продуктов переработки углеводов биомассы признан 5-гидрокси-метилфурфурол (НМФ), так называемое соединение-платформа для синтеза полимеров и фармацевтических препаратов [3]. НМФ получают путем каталитической дегидратации углеводов, при этом с высокой эффективностью процесс реализуется в ион-

ных жидкостях, что не позволяет рассматривать такие подходы в качестве промышленно перспективных [4, 5]. При использовании двухфазных водно-органических систем более низкие выходы НМФ (60–70%) компенсируются низкой стоимостью и доступностью сырья [6]. Однако процесс сопровождается образованием побочных продуктов, представляющих собой сложную смесь карбоновых кислот, фурфурола, димера НМФ, гуминовых соединения и т. д. [7, 8]. Продукты являются трудноперерабатываемым отходом, требующим дальнейшей утилизации [9, 10].

Некоторые фурановые производные изучены в качестве ингибиторов коррозии в кислых средах [11, 12]. Степень защиты исследованных соединений составила более 80%.

Целью данной работы являлось изучение влияния побочных продуктов конверсии растительной биомас-

сы на кислотную коррозию низкоуглеродистой стали в сравнении с действием целевых продуктов (5-гидроксиметилфурфурол и 2,5-диформилфуран), а также определение механизма их защитного действия.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись низкоуглеродистая сталь (Ст3), 5-гидроксиметилфурфурол (Sigma-Aldrich; $\geq 99\%$), 2,5-диформилфуран (Sigma-Aldrich; 97%), гуминоподобные вещества (смола) — неперерабатываемый остаток после конверсии биомассы в фурановые производные.

Образцы смолы подвергали химическому анализу с целью качественного и количественного определения в ее структуре непредельных С=C-связей, карбонильных, гидроксильных и сложноэфирных групп. Количественное содержание функциональных групп определяли в соответствии со стандартными методиками: содержание непредельных С=C-связей — методом Гануса (ГОСТ 5475–69), гидроксильных групп — этерификацией фталевым ангидридом (ГОСТ 25261–82), сложноэфирных групп — путем определения эфирного числа при омылении образца (ГОСТ ISO 709–2014).

Гравиметрические испытания проводили на низкоуглеродистой стали (Ст3) с площадью образцов 5 см^2 . Предварительно все образцы обезжиривали спиртом, промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. После взвешивания образцы помещали в растворы 1 М серной кислоты без и в присутствии добавки ингибитора. Концентрация добавок составляла от 0.05 до $0.7 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, что в пересчете на фурановые производные составляет от 0.4 до $5.6 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$. Образцы выдерживали в течение заданного времени, затем снова промывали дистиллированной водой, высушивали и повторно взвешивали.

Скорость коррозии определяли по формуле

$$j = \Delta m / (t \cdot S),$$

где Δm — потеря массы образцов (г), t — продолжительность эксперимента (ч), S — площадь образцов (м^2).

Эффективность добавок оценивали коэффициентом торможения γ и степенью защиты Z :

$$\gamma = j_0 / j_i,$$

$$Z = (j_0 - j_i) \cdot 100\% / j_0,$$

где j_0 и j_i — скорость коррозии в чистой кислоте и в присутствии добавки соответственно.

Для определения эффективной энергии активации коррозионного процесса испытания проводили при варьируемой температуре T от 25 до 90°C . Из температурно-кинетических зависимостей рассчитывали значение эффективной энергии активации W по формуле

$$W = -2.3Rtga,$$

где tga — угловой коэффициент зависимости $\lg j - 1/T$, $R = 8.31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ — универсальная газовая постоянная.

Электрохимические измерения проведены на потенциостате-гальваностате Elins P8-папо в трехэлектродной ячейке. В качестве вспомогательного электрода выступала платина, электрод сравнения — насыщенный хлоридсеребряный электрод (х.с.э.). Измерения выполняли в режиме линейной развертки потенциала от -0.60 до -0.25 В со скоростью $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Потенциалы в работе приведены относительно х.с.э.

Обсуждение результатов

Образец смолистых отходов конверсии биомассы подвергли качественному химическому анализу. В результате было установлено, что компоненты смолы могут содержать непредельные связи С=C, карбонильные и сложноэфирные группы. В ходе количественного анализа определили содержание двойных связей (иодное число = 23.7), сложноэфирных (эфирное число = 237.25) и гидроксильных групп (28.9%). Таким образом, компоненты смолы представляются структурно развитыми непредельными кислородсодержащими соединениями, которые могут обладать адсорбционной активностью на поверхности корродирующего металла.

По результатам гравиметрических измерений все предложенные добавки обладают достаточным защитным эффектом при определенных концентрациях (табл. 1).

Добавки 5-гидроксиметилфурфурола и смолы имеют наибольшие защитные эффекты при малых концентрациях (в пересчете на 5-гидроксиметилфурфурол $0.4 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$). Увеличение концентрации приводит к существенному снижению ингибирующего действия или даже к проявлению стимулирующего. 2,5-Диформилфуран обладает наиболее стабильным заметным защитным эффектом, который усиливается с ростом концентрации добавки.

Снижение скорости коррозии стали в кислой среде при добавлении ингибиторов в основном связано с эффектом блокировки поверхности, изменением эф-

Таблица 1
Коэффициент торможения и степень защиты Ст3 при различной концентрации добавок

$c, \text{г}\cdot\text{л}^{-1}$	Смола		5-Гидроксиметилфурфурол		2,5-Диформилфуран	
	γ	Z, %	γ	Z, %	γ	Z, %
0.05	9.87	89.87	7.70	87.00	—	—
0.1	4.81	79.21	3.77	73.50	3.58	72.09
0.25	2.18	54.22	2.49	59.76	—	—
0.3	1.46	31.46	1.55	35.48	3.34	70.88
0.4	—	—	—	—	4.48	77.68
0.5	1.20	16.51	1.13	11.60	5.89	83.02
0.7	0.91	—	0.98	—	7.09	85.90

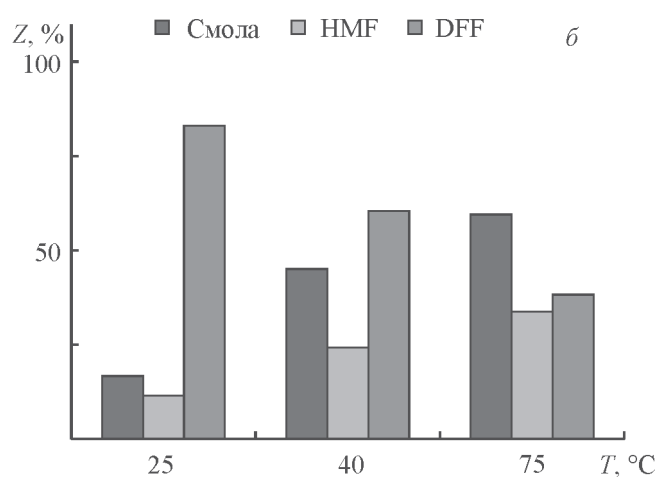
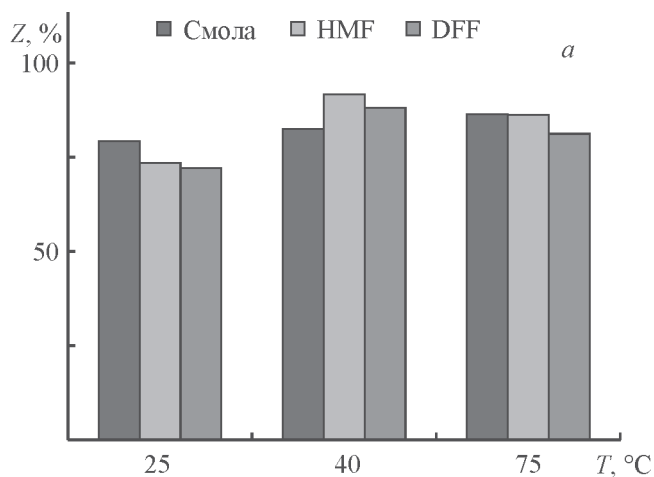
фективной энергии активации процесса и строения двойного электрического слоя. Зависимость коэффициентов торможения от концентрации 5-гидроксиметилфурфурола и смолы линеаризуется в координатах $\lg\gamma - \lg c$, что свидетельствует о значительном вкладе блокирующего эффекта в их действие. В случае 2,5-диформилфурана линейность зависимости не наблюдается, хотя эффективность добавки с ростом концентрации преимущественно увеличивается.

Увеличение температуры обычно оказывает заметное влияние на скорость процесса и эффективность ингибиторов коррозии. Результаты гравиметрических испытаний при повышенных температурах приведены на рисунке.

Рост температуры при малых концентрациях всех исследованных добавок мало влияет на защитные эффекты. С ростом концентрации добавок смолы и 5-гидроксиметилфурфурола температурные зависи-

мости выражены ярче — степень защиты монотонно увеличивается, однако в общем ее значение остается крайне низким. Линейность зависимостей $\lg\gamma - \lg c$ в присутствии добавок смолы и 5-гидроксиметилфурфурола с ростом температуры ухудшается, что может свидетельствовать об уменьшении блокировочного эффекта в механизме действия ингибиторов.

В случае добавки 2,5-диформилфурана рост температуры в целом приводит к снижению ингибиторной эффективности. Концентрационная зависимость коэффициента торможения добавки в исследованном температурном интервале не монотонная, наименьший защитный эффект наблюдается при $c = 3 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$. В серной кислоте 2,5-диформилфуран полимеризуется, образующиеся пленки покрывают поверхность равномерно, что согласуется с визуальной оценкой состояния стали после эксперимента.



Зависимость степени защиты добавок от температуры при концентрации 0.1 (а) и 0.5 г·л⁻¹ (б).

Таблица 2

Изменение потенциала коррозии в зависимости от природы добавки и ее концентрации

$c, \text{г} \cdot \text{л}^{-1}$	$\Delta E_{\text{cor}} = E_{\text{cor}}(c) - E_{\text{cor}}(\text{acid}),^* \text{ мВ}$		
	смола	5-гидрокси-метилфурфурол	2,5-диформилфуран
0.1	-11.5	5.6	-24.7
0.25	-13.3	5.6	-3.6
0.5	-14.7	4.1	2.6
0.7	-11.7	-11.0	13.3

* $E_{\text{cor}}(\text{acid})$ — потенциал коррозии в кислоте без добавок, $E_{\text{cor}}(c)$ — потенциал коррозии в присутствии ингибитора в соответствующей концентрации.

Температурные зависимости скорости коррозии хорошо линеаризуются в координатах Аррениуса, что позволяет рассчитать эффективную энергию активации коррозионного процесса в чистой кислоте и в присутствии добавок.

В чистой кислоте значение эффективной энергии активации коррозионного процесса соответствует $60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В присутствии смолы и 5-гидрокси-метилфурфурола эффективная энергия активации во всем интервале исследованных концентраций мало отличается от значений, рассчитанных для чистой кислоты. Для DFF значение $E_{\text{эф}}$ несколько больше и увеличивается с ростом концентрации. Это свидетельствует о более эффективной хемосорбции молекул на поверхности стали. Во всех случаях коррозионный процесс контролируется кинетическими факторами.

Для установления действия добавок на частные электродные реакции были получены поляризационные кривые (табл. 2, 3).

В присутствии смолы заметное влияние на вид поляризационных кривых наблюдается лишь в катодной области. Потенциалы коррозии при всех кон-

центрациях имеют более отрицательные значения по сравнению с чистой кислотой. Таким образом, смола может быть отнесена к ингибиторам катодного типа.

5-Гидрокси-метилфурфурол стимулирует скорость выделения водорода при малых концентрациях и незначительно тормозит процесс с увеличением концентрации; с ростом анодной поляризации добавка либо оказывает слабое ингибирующее действие, либо практически не влияет на скорость растворения металла. В целом 5-гидрокси-метилфурфурол ведет себя как ингибитор смешанного типа.

Наибольшее влияние концентрации ингибитора наблюдается при введении 2,5-диформилфурана. По степени влияния на катодный и анодный процессы и по величине смещения потенциала коррозии при малых концентрациях добавка относится к ингибиторам катодного типа. Смена стимулирующего действия ингибирующим с ростом анодной поляризации и концентрации DFF, вероятно, определяется наличием пленки из хемосорбированных молекул добавки и связанными с этим омическими затруднениями на границе металл-электролит. По всей видимости, 2,5-диформилфуран в отличие от смолы и 5-гидрок-

Таблица 3

Коэффициент торможения в зависимости от потенциала, природы и концентрации ингибитора

$-E, \text{В}$	Значение γ при концентрации добавки $c, \text{г} \cdot \text{л}^{-1}$					
	0.1 смола	0.7 смола	0.1 HMF	0.7 HMF	0.1 DFF	0.7 DFF
0.55	1.79	5.30	0.61	1.93	2.16	2.64
0.50	2.09	4.96	0.64	1.24	2.85	2.55
0.40	1.12	1.43	1.03	2.05	0.55	1.98
0.35	1.30	1.27	1.11	1.29	1.40	1.34
0.30	1.43	0.91	0.93	0.99	1.75	1.37

симетилфурфуrolа изменяет кинетику протекающих коррозионных процессов.

Выводы

Побочные продукты конверсии биомассы по влиянию на скорость коррозии Ст3 в серной кислоте проявляют сходство с 5-гидроксиметилфурфуолом. Обе добавки обладают степенью защиты более 80% при малых концентрациях. Смола является ингибитором катодного типа, НМФ — смешанного.

2,5-Диформилфуран оказывает лучшее защитное действие при комнатной температуре. С ростом температуры заметные защитные эффекты наблюдаются при наименьших и наибольших концентрациях. Защитное действие 2,5-диформилфурана связано с эффективной хемосорбцией молекул, изменяющей кинетику коррозионных процессов. В горячих растворах и при значительных концентрациях на поверхности металла образуется сплошная пленка продукта полимеризации. 2,5-Диформилфуран является ингибитором катодного типа.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10444).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Мишуров Владимир Игоревич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4871-8911>

Шубина Елена Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0125-0522>

Клушин Виктор Александрович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8549-4238>

Чижикова Анастасия Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3505-989X>

Каушарова Вера Павловна, к.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1089-3119>

Бережная Александра Григорьевна, д.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9931-6333>

Список литературы

- [1] Белоусова Н. А., Григорьев В. П., Плеханова Е. В., Шпанько С. П. // Коррозия: материалы, защита. 2015. № 8. С. 13–17.
- [2] Хайдарова Г. Р., Исламутдинова А. А., Дмитриев Ю. К., Сидоров Г. М., Иванов А. Н. // Нефтегаз. дело. 2015. Т. 13. № 4. С. 163–168.
- [3] Чернышев В. М., Кравченко О. А., Анаников В. П. // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 5. С. 357–387 [Chernyshev V. M., Kravchenko O. A., Ananikov V. P. // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. N 5. P. 357–387].
- [4] Liu B., Zhang Z. // ChemSusChem. 2016. V. 9. N 16. P. 2015–2036.
- [5] Каушарова В. П., Хохлова Е. А., Галкин К. И., Чернышев В. М., Анаников В. П. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 5. С. 1069–1073 [Kashparova V. P., Chernyshev V. M., Khokhlova E. A., Galkin K. I., Ananikov V. P. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. N 5. P. 1069–1073].
- [6] Клушин В. А., Галкин В. А., Каушарова В. П., Кривошаева Е. А., Кравченко О. А., Смирнова Н. В., Чернышев В. М., Анаников В. П. // ЖОрХ. 2016. Т. 52. № 6. С. 783–787 [Klushin V. A., Kashparova V. P., Kravchenko O. A., Smirnova N. V., Chernyshev V. M., Ananikov V. P., Galkin K. I., Krivodaeva E. A. // Russ. J. Org. Chem. 2016. V. 52. N 6. P. 767–771].
- [7] Dutta S., De S., Saha B. // Biomass and Bioenergy. 2013. V. 55. P. 355–369.
- [8] Van Putten R.-J., Van Der Waal J. C., De Jong E., Rasrendra C. B., Heeres H. J., De Vries J. G. // Chem. Rev. 2013. V. 113. N 3. P. 1499–1597.
- [9] Каушаров И. И., Клушин В. А., Винокуров И. П., Зубенко А. Ф., Каушарова В. П., Смирнова Н. В. // Альтернатив. энергетика и экология. 2017. № 19–21. С. 116–125.
- [10] Chernysheva D. V., Chus Yu. A., Klushin V. A., Lastovina T. A., Pudova L. S., Smirnova N. V., Kravchenko O. A., Chernyshev V. M., Ananikov V. P. Sustainable utilization of biomass refinery wastes for accessing activated carbons and supercapacitor electrode materials / ChemSusChem. 2018. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.201801757> (дата обращения: 15.09.2018).
- [11] Machnikova E., Whitmire K. H., Hackerman N. // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. N 20. P. 6024–6032.
- [12] Khaled K. F. // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. N 3. P. C116–C124.