

B. H. СТАЦЮК, Л. А. ФОГЕЛЬ, А. Б. ИМАНБАЕВА

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан)

ВЛИЯНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛАТУННОГО ЭЛЕКТРОДА

Аннотация. Изучено влияние лигносульфоната натрия на электрохимическое поведение латунного электрода в кислых и в растворах, близких к нейтральным. Установлено, что присутствие лигносульфоната натрия способствует увеличению тока продуктов катодных и анодных реакций на циклических вольтамперных кривых латунного электрода.

Ключевые слова: коррозия, ингибиторная композиция, вольтамперные кривые, латунь, лигносульфонат натрия.

Тірек сөздер: коррозия, ингибиторлық композиция, вольтамперлік қисықтар, жер, натрий лигносульфонаты.

Keywords: corrosion, inhibitor's composition, current-voltage curves, composition-metal, lignosulfotan of sodium.

Фосфорсодержащие соединения являются эффективными ингибиторами коррозии и солеотложения [1-4]. С целью создания многофункциональных ингибиторных композиций на основе фосфорсодержащих комплексонов и усиления их способности предотвращать солеотложение вводят различные соединения, одним из которых является лигносульфонат натрия. Это соединение благодаря наличию метаксильных, фенольных, карбонильных и карбоксильных групп [5, 6], обладает способностью связывать ионы жесткости.

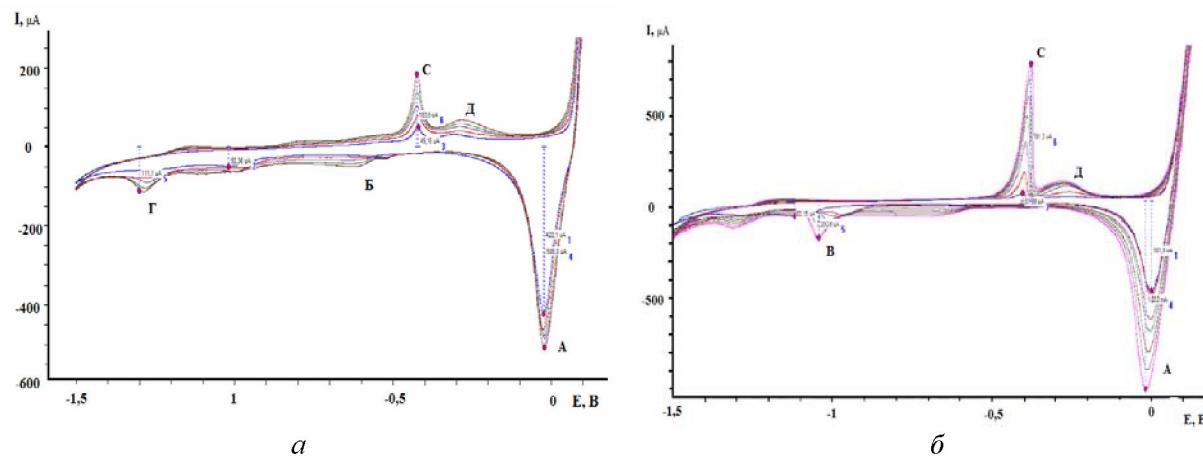
Однако электрохимическая активность лигносульфоната натрия практически не исследована. Наиболее информативным в этом отношении может быть метод снятия циклических вольтамперных кривых. Настоящая работа посвящена исследованию электрохимического поведения лигносульфоната натрия на латунном электроде (Л 63) в кислых и в растворах, близких к нейтральным.

Основная часть

Электрохимическое исследование проводили на потенциостате Gamry Reference 3000 (США), в герметичной трехэлектродной ячейке при 25°C. Рабочим электродом служил латунный электрод Л 63 с видимой поверхностью 0,03 см². Вспомогательным электродом был платиновый электрод с поверхностью 2 см². В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl, нас. KCl) с потенциалом 196 мВ относительно водородного электрода. Перед снятием циклических вольтамперных кривых поверхность рабочего электрода обновляли наждачной бумагой MIRKA 2000, промывали дистиллированной водой, затем полировали на бумажном фильтре (синяя лента) и окончательно промывали дистиллированной водой.

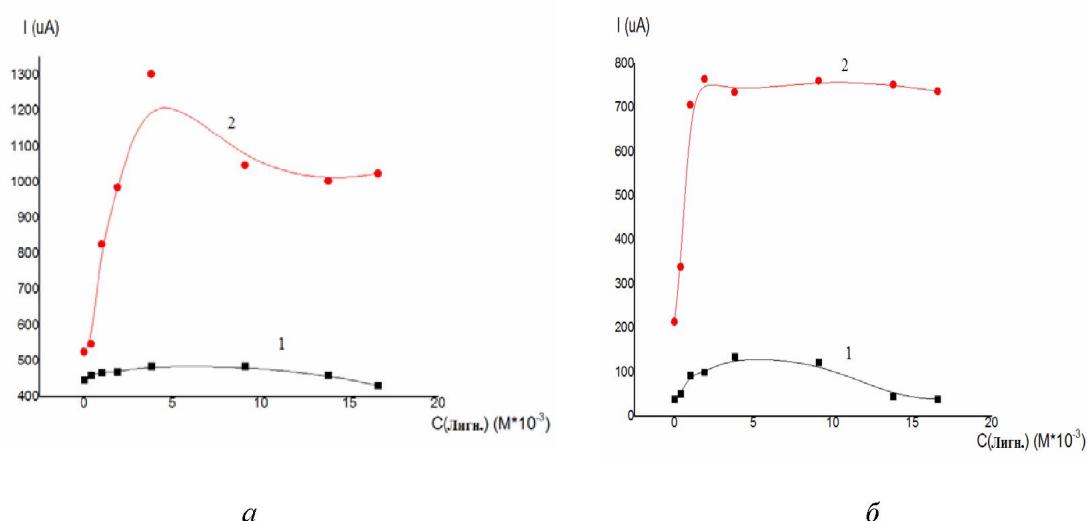
Растворы готовили с использованием свежеперегнанной воды. Фоновым электролитом служил раствор 0,3 М Na₂SO₄ (соль Na₂SO₄ «х.ч.»). Лигносульфонат натрия (пр-во ALDRICH, Германия) имел квалификацию «х.ч.», м.в. = 52.0.

На рисунке 1 приведены циклические вольтамперные кривые, полученные на латунном электроде в 0,3 М Na₂SO₄ (pH=5,8) без лигносульфоната натрия (рисунок 1а) и с добавкой лигносульфоната натрия (рисунок 1б).



Концентрация лигносульфоната натрия (М): 1 – 0; 2 – 3,8 10⁻³
Рисунок 1 – Циклические вольтамперные кривые латунного электрода в 0,3 М Na₂SO₄ (pH=5,8)

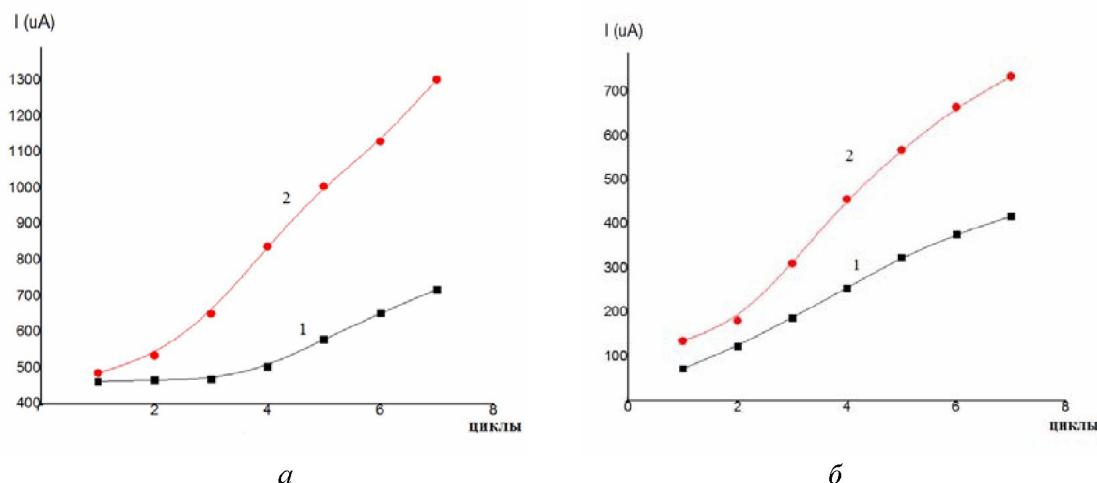
Циклические вольтамперные кривые снимали в интервале потенциалов от 0,5 до -1,1 В с последующим изменением развертки потенциала. Согласно рисунку 1а на циклических вольтамперных кривых латунного электрода в катодной области наблюдается четко выраженный максимум тока (А) Е = 0 В. Величина тока этого максимума составляет 0,422 мА. Помимо характеристического максимума (А) в катодной области наблюдается пологий максимум (Б) (Е = -0,52 В) и небольшой максимум тока (Г) (Е = -1,3 В). На обратном ходе вольтамперных кривых наблюдается анодный максимум тока (С) (Е = -0,43 В, I_m = 0,214 мА) и пологий максимум (Д) (Е = -0,27 В). Увеличение числа циклов приводит к незначительному росту тока максимумов (А), (С) и (Д). В присутствии лигносульфоната натрия (рисунок 1 б) при циклировании происходит значительный рост тока катодного максимума (А), появление катодного максимума (В) (Е = 1,02 В) и увеличение тока максимума (С). Потенциал максимума тока (А) по мере циклирования смещается в сторону отрицательных значений, что свидетельствует о влиянии продуктов, образующихся при анодной поляризации латунного электрода в присутствии лигносульфоната натрия, на протекание катодной реакции. Более наглядно влияние лигносульфоната натрия на ход циклических вольтамперных кривых латунного электрода видно из зависимостей величин тока максимумов (А) и (С) от концентрации лигносульфоната натрия (рисунок 2).



Обозначения кривых: а- максимум (A); б – максимум (C); № цикла: 1-1; 2-7.
Рисунок 2 – Влияние лигносульфоната натрия на величину тока максимумов (A) и (C) на циклических вольтамперных кривых латунного электрода в 0,3 М Na_2SO_4 (рН=5,8)

В соответствии с рисунком 2 на первом цикле вольтамперных кривых латунного электрода величины тока максимумов (A) и (C) меняются незначительно. С увеличением числа циклов наблюдается рост тока максимумов (A) и (C). На седьмом цикле происходит резкий рост тока максимумов (A) и (C) с увеличением концентрации лигносульфоната натрия вплоть до концентрации $3,8 \cdot 10^{-3}$ М. При дальнейшем росте концентрации лигносульфоната натрия величина тока (A) несколько понижается, а величина тока максимума (C) остается практически постоянной.

Поскольку величины тока пиков (A) и (C) в отсутствии лигносульфоната натрия также растут при циклировании проведено сравнение изменения величин тока пиков (A) и (C) в зависимости от количества циклов как без лигносульфоната натрия, так и в его присутствии (рисунок 3).



Обозначения кривых: а – максимум (A); б – максимум (C); $C_{\text{лигн}}$ (M): 1 – 0; 2 – $3,8 \cdot 10^{-3}$
Рисунок 3 – Влияние лигносульфоната натрия на величину тока максимумов (A) и (C) на циклических вольтамперных кривых латунного электрода в 0,3 М Na_2SO_4 (рН=5,8) в зависимости от числа циклов

Согласно рисунку 3 при циклировании величины токов максимумов (A) и (C) возрастают в значительно большей степени в присутствии лигносульфоната натрия. Следовательно, наличие лигносульфоната натрия способствует росту тока восстановления продуктов, образовавшихся на поверхности латунного электрода при анодной поляризации.

Представляло интерес исследовать влияние pH электролита на поведение латунного электрода. На рисунке 4 приведены циклические вольтамперные кривые, полученные на латунном электроде в 0,3 М Na_2SO_4 pH = 1,5.

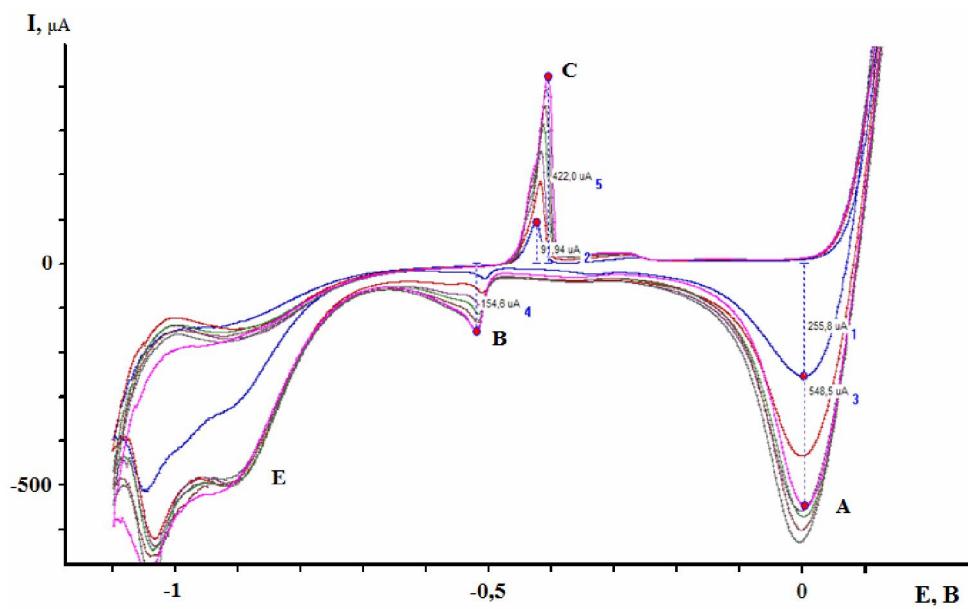


Рисунок 4 – Циклические вольтамперные кривые латунного электрода в 0,3 М Na_2SO_4 (pH = 1,5)

Вольтамперные кривые в кислой среде снимали в интервале потенциалов от 0,5 до -1,1 В. Согласно рисунку 4 в кислых растворах также как и в растворах, близких к нейтральным, наблюдаются четко выраженные катодные максимумы тока (А) (-0,014 В) и (В) (-0,527 В), а также анодный максимум (С) (-0,434 В). С ростом числа циклов наблюдается увеличение тока максимумов (А), (В) и (С) и появление пологого максимума тока (Е) в области потенциалов -0,9 В. Следует отметить, что в кислых растворах (pH=1,5) максимум (А) имеет более пологую форму в отличие от растворов, близких к нейтральным (pH= 5,8). В аналогичных условиях рассмотрено влияние лигносульфоната натрия на циклические вольтамперные кривые латунного электрода в кислой среде. На рисунке 5 приведены циклические вольтамперные кривые, полученные на латунном электроде в присутствии $3,8 \cdot 10^{-3}$ М лигносульфоната натрия.

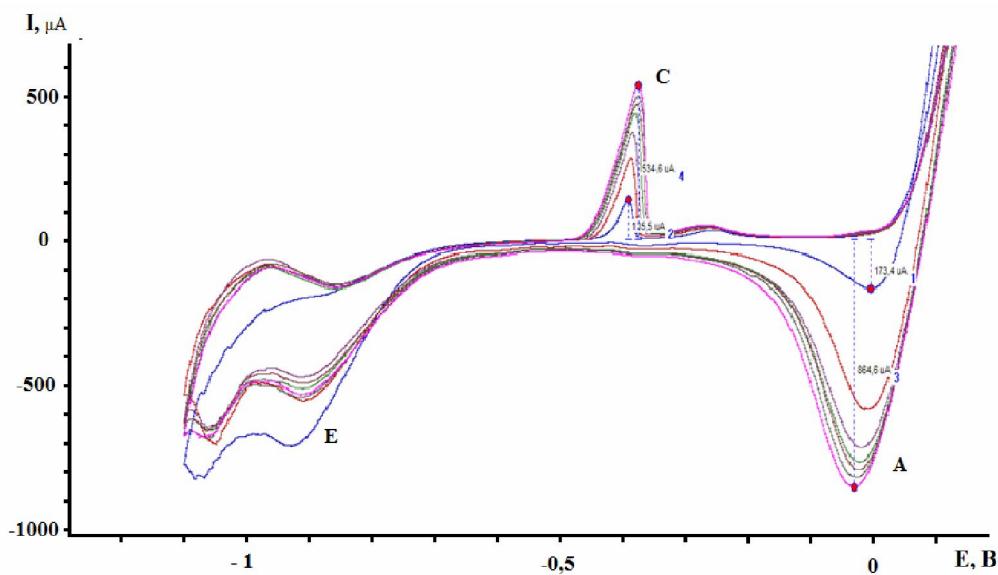
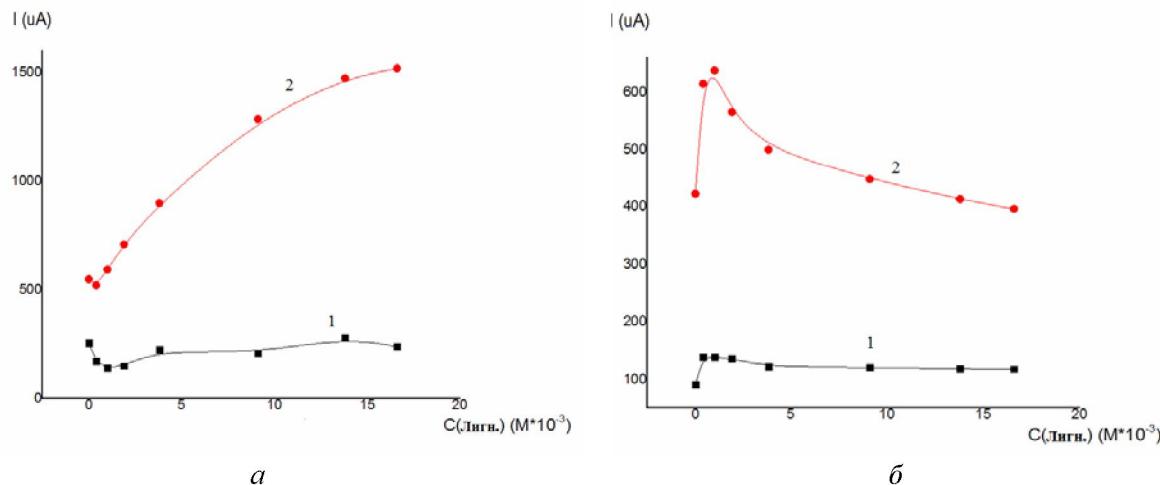


Рисунок 5 – Циклические вольтамперные кривые, полученные на латунном электроде в 0,3 М Na_2SO_4 с pH = 1,5 в присутствии $3,8 \cdot 10^{-3}$ М лигносульфоната натрия

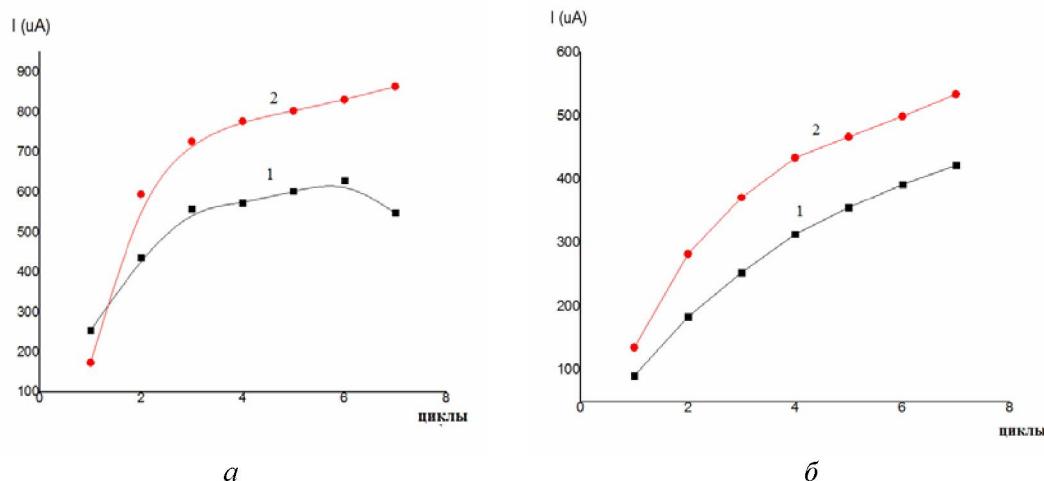
Согласно рисунку 5 наличие в растворе лигносульфоната натрия приводит к исчезновению тока максимума (B). На циклических вольтамперных кривых латунного электрода в присутствии лигносульфоната натрия на втором и третьем циклах наблюдается увеличение тока катодного максимума (A) и анодного максимума (C). При дальнейшем циклировании величина тока этих максимумов растет незначительно. Ток пологой катодной волны (E) при циклировании уменьшается, достигая постоянной величины. Более наглядно влияние лигносульфоната натрия на ход циклических вольтамперных кривых латунного электрода в кислой среде видно из зависимостей величины тока максимумов (A) и (C) от концентрации лигносульфоната натрия (рисунок 6).



Обозначения кривых: а – максимум (А); б – максимум (С); № цикла: 1 – 1; 2 – 7.

Рисунок 6 – Влияние лигносульфоната натрия на величину тока максимумов (А) и (С) на циклических вольтамперных кривых латунного электрода в 0,3 M Na_2SO_4 (pH = 1,5)

В соответствии с рисунком 6 на первом цикле циклических вольтамперных кривых латунного электрода величина тока максимумов (А) и (С) меняется незначительно. С увеличением числа циклов наблюдается рост тока максимумов (А) и (С). На седьмом цикле происходит значительный рост тока максимума (А) с увеличением концентрации лигносульфоната натрия. Величина тока максимума (С) растет только при небольших концентрациях лигносульфоната натрия до $C_{\text{лиг.}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. При дальнейшем увеличении концентрации лигносульфоната натрия величина тока максимума (С) снижается. Проведено сравнение изменения величин тока пиков (А) и (С) в зависимости от количества циклов как без лигносульфоната натрия, так и в его присутствии (рисунок 7).



Обозначения кривых: а – максимум (А); б – максимум (С); $C_{\text{лиг.}}$ (M): 1 – 0; 2 – $3,8 \cdot 10^{-3}$

Рисунок 7 – Влияние лигносульфоната натрия на величину тока максимумов (А) и (С) на циклических вольтамперных кривых латунного электрода в 0,3 M Na_2SO_4 (pH=1,5) в зависимости от числа циклов

Таким образом, сопоставляя циклические вольтамперные кривые латунного электрода в кислых растворах и в растворах, близких к нейтральным, следует отметить, что присутствие лигносульфоната натрия приводит к изменению величины тока и потенциалов анодных и катодных максимумов, что может быть обусловлено образованием на поверхности электрода соединений ионов меди с лигносульфонатом натрия.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Дятлова Н.М., Тёмкина В.Я. Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. – М.: Химия, 1988. – 539 с.
- 2 Бондарь Ю.Ф., Маклакова В.П., Гронтит Р.К. Применение фосфорорганических соединений для борьбы с накипеобразованием в оборотных системах охлаждения // Теплоэнергетика. – 1976. – № 1. – С. 70-73.
- 3 Стасюк В.Н., Фогель Л.А., Айт С., Иманбаева А.Б. Электродные реакции на латунном и медном электродах в растворах ингибиторов коррозии на основе фосфоновых кислот // Мат-лы Междунар. российско-казахского семинара «Проблемы современной электрохимии и коррозии металлов». – Тамбов, 2013. – С. 2325-2329.
- 4 Стасюк В.Н., Фогель Л.А., Ахмет О., Тилепберген Ж.Ж. Электродные реакции латунного электрода в растворах НТФ и ОЭДФ // Известия НАН РК. Сер. хим. – 2012. – № 3. – С. 54-59.
- 5 Сарканен К.Х., Людвиг Г.В. Лигнини (структуря, свойства и реакции). – М.: Наука, 1975. – 632 с.
- 6 Бровко О.С., Паламарчук И.А., Макаревич Н.А., Бойцова Т.А. Полимолекулярные характеристики лигносульфонатов натрия, хитозана и полиэтиленполиамина // Химия растительного сырья. – 2009. – № 1. – С. 29-36.

REFERENCES

- 1 Dyatlova N.M., Temkina V.I., Popov K.I. Kompleksony i komplexonaty metallov. Moskva: Himija, **1988**. 539 (in Russ).
- 2 Bondar U.F., Maklakova V.P., Grontit R.K. Primenenie fosfororganicheskikh soedinenii dlya borby s nakipeobrazovaniem v oborotnyh sistemah ohlazhdelenia Teploenergetika. **1976**. № 1. S. 70-73 (in Russ).
- 3 Statsyuk V.N., Fogel' L.A., Ajt S., Imanbaeva A.B. Elektrodnje reakcii na latunnom i mednom elektrodah v rastvorah ingibitorov korrozii na osnove fosfonovyh kislot Materialy Mezhdunarodnogo rossijsko-kazahskogo seminara «Problemy sovremennoi elektrohimii i korrozii metallov». Tambov, **2013**. S. 2325-2329.
- 4 Stacjuk V.N., Fogel' L.A., Ahmet O., Tilepbergen J.J. Elektrodnje reakcii latunnogo elektroda v rastvorah NTF i OEDF, Izvestija NAN RK. Ser. him. **2012**. № 3. S. 54-59 (in Russ).
- 5 Sarkhanen K.H., Ludvig G.V. Ligniny (struktura, svoistva i reakcii). M.: Nauka, **1975**. 632 s. (in Russ).
- 6 Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Makarevich N.A., Boicova T.A. Polimolekulyarnye harakteristiki lignosul'fonatov natria, hitozana i polietilenpoliamina Himia rastitel'nogo syrga. **2009**. № 1. S. 29-36 (in Russ).

Резюме

B. N. Стасюк, Л. А. Фогель, А. Б. Иманбаева

(«Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан)

НАТРИЙ ЛИГНОСУЛЬФОНАТЫНЫҢ ЖЕЗДІ ЭЛЕКТРОДТЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРИНЕ ӘСЕРІ

Натрий лигносульфонатының жезді электродтың электрохимиялық қасиеттеріне әсері қышқыл және бейтарап ерітінділерге жақын ерітінділерде зерттелді. Жезді электродта натрий лигносульфонатының қатысуы циклдік вольтамперлік қисықтарында катодтық және анодтық реакциялар өнімдері тогының өсүіне ықпал ететін анықталды.

Тірек сөздер: коррозия, ингибиторлық композиция, вольтамперлік қисықтар, жер, натрий лигносульфонаты.

Summary

V. N. Statsyuk, L. A. Fogel, A. B. Imanbaeva

(JSC «D. V. Sokolsky institute of organic catalysis and electrochemistry», Almaty, Kazakhstan)

INFLUENCE OF SODIUM LIGNOSULPHONATE ON ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF A BRASS ELECTRODE

Influence of sodium lignosulphonate on electrochemical behaviour of a brass electrode in sour solutions and in the solutions close to the neutral where studied. It is established, that presence of sodium lignosulphonate promotes increase in a current of cathodic and anode reactions products on cyclic voltammograms curves of a brass electrode.

Keywords: corrosion, inhibitor's composition, current-voltage curves, composition-metal, lignosulphaton of sodium.

Поступила 01.04.2014г.