

ИНГИБИРОВАНИЕ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ 10X18H10T И 10X17H13M2T ВОДНЫМИ ЭКСТРАКТАМИ ДРЕВЕСНОЙ КОРЫ

© Е. В. Школьников

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С. М. Кирова,
194021, г. Санкт-Петербург, Институтский пер., д. 5
E-mail: eshkolnikov@yandex.ru

Поступила в Редакцию 22 мая 2023 г.

После доработки 7 декабря 2023 г.

Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

Гравиметрическим и электрохимическим методами исследовано влияние температуры и состава ингибирующих композиций на основе водных экстрактов коры осины (ЭКО), ели (ЭКЕ) и сосны (ЭКС) на параметры коррозии аустенитных конструкционных сталей 10X18H10T и 10X17H13M2T в 5%-ной соляной кислоте, применяемой с добавкой ингибитора для промывки и химической очистки варочного и теплообменного оборудования. Получены и проанализированы новые данные о кинетике кислотной коррозии исследованных сталей. Показано, что при одинаковом содержании 1 г·л⁻¹ ингибирующее действие водозэкстрактивных веществ (ВЭВ) древесной коры на кислотную коррозию сталей увеличивается в ряду ЭКС < ЭКЕ < ЭКО, а также при повышении концентрации ВЭВ до 3.8 г·л⁻¹ и температуры от 20 до 50°C, при смешении экстрактов коры разных видов и еще значительно при введении в экстракты синергистов гексаметилентетрамина или иодида калия.

Ключевые слова: ингибирование кислотной коррозии; аустенитные стали; водные экстракты древесной коры

DOI: 10.31857/S0044461823070058; EDN: SWRQUW

Для снижения ущерба от коррозии технологического оборудования для химической переработки древесины рекомендованы различные методы [1], включая мониторинг содержания активаторов коррозии [2] и ингибирование кислотных сред доступными и экологически безопасными композициями на основе водных экстрактов коры осины [3]. В работе [4] показана эффективность экстрактов еловой и сосновой коры как ингибиторов коррозии нефтепромышленного оборудования из стали Ст20 в пластовых водах. Нефтегазодобывающая промышленность предъявляет к ингибиторам коррозии дополнительное требование устойчивости защитного действия в присутствии сероводорода и диоксида углерода [5].

В последнее десятилетие проводятся интенсивные поисковые исследования эффективных биоразлагаемых ингибиторов на основе экстрактов коры деревьев различных пород, листьев зеленых растений и другого возобновляемого растительного сырья [6]. Обнаружена корреляция между степенью ингибирования кислотной коррозии малоуглеродистых сталей и содержанием танинов в экстрактах коры ели

и сосны [4], а также богатой танинами тропической ризофоры [7]. Антикоррозионное действие ингибиторных композиций на растительной основе может быть усилено (синергизм) присутствием в экстракте других фитохимических веществ или специально подобранными химическими добавками.

Натуральные экстрактивные вещества применяются для снижения коррозии металлов и сплавов в природной воде [8] и в водно-органических средах с невысоким содержанием сильных кислот. Изопропанольные экстракты еловой и сосновой коры или хвои оказывают высокое защитное действие на низкоуглеродистую сталь марки Ст3 в 1 М растворе H₂SO₄ при температуре 20°C, однако при нагревании наблюдается снижение ингибирующей способности экстрактов [9]. В концентрированных растворах минеральных кислот преимущественно используются синтетические органические ингибиторы, содержащие линейные и циклические полярные функциональные группы с гетероатомами O, S или N, ароматическими кольцами, π-электронами в тройных и сопряженных двойных связях или неподеленными

электронами как центрами физической или химической адсорбции на металле и сплаве. Согласно данным [10], в 1 М растворе HCl эффективность ингибирования коррозии углеродистой стали функциональными группами уменьшается в ряду $-\text{NH}_2 > > -\text{OH} > -\text{CHO} > -\text{COOH}$.

Систематические научные исследования на кафедре химии Санкт-Петербургского лесотехнического университета показали перспективность комплексной химической переработки древесной коры с получением ингибиторов коррозии, а также дубителей, поверхностно-активных веществ, удобрений (компостов) или топливных брикетов в аппарате периодического действия [3, 5, 11]. Согласно работе [12], водоэкстрактивные вещества еловой коры ($1.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) в 7–8 раз замедляют коррозию стали 10X17H13M2T в 10%-ных растворах муравьиной и уксусной кислот соответственно при 50 и 90°C.

Выбранные для настоящего исследования аустенитные нержавеющие стали 10X18H10T и 10X17H13M2T применяются для плакирования биметаллических котлов целлюлозного производства, при изготовлении химических реакторов и сварных конструкций в агрессивных средах [13]. Наличие ~2 мас% молибдена повышает устойчивость стали 10X17H13M2T к питтинговой коррозии в средах, содержащих хлорид-ионы [14]. Возможность увеличения ингибиторного эффекта изменением породного состава древесной коры, минеральными и органическими добавками, а также механизм ингибирования коррозии аустенитных сталей в сильных кислотах изучены недостаточно.

Цель работы — гравиметрическое и электрохимическое исследование влияния температуры и состава ингибирующих композиций на основе водных экстрактов коры осины (ЭКО), ели (ЭКЕ) и сосны (ЭКС) на скорость и механизм коррозии аустенитных конструкционных сталей 10X18H10T и 10X17H13M2T в 5%-ной соляной кислоте, применяемой с добавкой ингибитора для промывки и химической очистки варочных котлов целлюлозного производства, гидрозольных и теплообменных аппаратов.

Экспериментальная часть

Коррозионные испытания* сталей 10X18H10T (ЭП502) и 10X17H13M2T (ЭИ448, аналог AISI 316Ti) проводили на шлифованных прямоугольных пластинах размером $4 \times 15 \times 30$ мм, нарезанных из холо-

нокатаного листового проката (ПАО «Северсталь»), с отверстием диаметром 2.5 мм для подвешивания. Раствор 5%-ной соляной кислоты ($1.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) готовили из концентрированной кислоты HCl ч.д.а. (АО «Крезол») и дистиллированной воды с контролем концентрации титрованием стандартным 1 М раствором NaOH квалификации х.ч. (АО «Ленреактив»). Среднюю скорость равномерной коррозии K_{3-5} шлифованных и обезжиренных ректифицированным этанолом (ОАО «Медхимпром») стальных пластин, подвешенных на стеклянных крючках в кислоте в закрытых химических стаканах (в соотношении 5 мл кислоты на 1 см^2 поверхности образцов), определяли гравиметрическим способом с использованием электронных микровесов ВСЛ-60/0.1А (ГК «Невские весы») по стандартной методике.

Для приготовления ингибирующих композиций использовали свежие водные экстракты образцов коры, полученных сухой осенней окоркой спелых деревьев (80–100 лет) осины обыкновенной *Populus tremula L.*, ели *Picea excelsa* и сосны обыкновенной *Pinus sylvestris L.* Лисинского лесхоза Ленинградской области. Измельченную на молотковой мельнице, фракционированную на ситах и высушенную на воздухе древесную кору (луб и корка, $l = 3-5$ мм) обрабатывали в стеклянных колбах с обратным холодильником или в стальных автоклавах дистиллированной водой при гидромодуле 5 и температуре 100°C в течение 8 ч. В этих условиях из древесной коры извлекаются такие водоэкстрактивные вещества (ВЭВ), как танины, англ. tannin (гидролизуемые галлотанины и эллаготанины, конденсированные танины), моно- и дисахариды, гликозиды, крахмал, арабиногалактан, камеди и пектины [12, 15].

Плотность фильтрованных экстрактов определяли с помощью ареометра, водородный показатель pH — с использованием лабораторного pH-метра-милливольтметра pH-673 (НПО «Аналитприбор»), сухой остаток — гравиметрическим методом и органические кислоты — потенциометрическим титрованием до pH 8.5. При кипячении в воде коры сосны, ели и осины в течение 8 ч при гидромодуле 5 выход ВЭВ составлял ~12, 20 и 30% массы абсолютно сухой коры (а.с.к.) соответственно. Согласно данным [16], из исследованных видов древесной коры именно осиновая кора содержит наибольшее количество экстрактивных веществ. Упаренные до 25–50% сухих веществ однородные коричневые экстракты плотностью $1.15-1.30 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ и pH 3.5–4.0 содержали с учетом данных [15–17] танины (до 6%), D-ксилозу, D-глюкозу, галактозу, L-арабинозу и другие моносахариды (в сумме до 7%), органические кислоты (до 2% массы а.с.к.).

* С участием Г. Ф. Ананьевой в проведении лабораторных испытаний.

Одинаковую общую концентрацию сухих ВЭВ коры 0.5 и 1.0 г·л⁻¹ обеспечивали введением соответственно 2.0 и 4.0 г 25%-ного экстракта в 1 л кислоты. Общая концентрация ВЭВ везде в настоящей работе указана в пересчете на сухие вещества экстрактов. Для повышения антикоррозионной эффективности экстрактов коры исследовали влияние добавки к экстрактам иодистого калия ч.д.а. (Челекенский химзавод) или уротропина технического (CH₂)₆N₄ («АО РЕАХИМ»), часто используемого [18–20] в качестве синергиста комбинированных ингибиторов кислотной коррозии.

Электрохимическое исследование ингибирования коррозии стальных пластин, подготовленных в соответствии с ГОСТ 9.514–99,* проводили на потенциостате П-5848 (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов) методом построения поляризационных кривых в динамическом режиме со скоростью 24 мВ·мин⁻¹ и в статическом режиме с выдержкой 5 мин при заданном потенциале в области малых (до ±10 мВ) и больших поляризаций (до ±1200 мВ). Использовали стандартную электрохимическую ячейку ЯЭС-1 с разделенными катодным и анодным электролитами, исследуемый стальной электрод, насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения и платиновый электрод для измерения и регулирования электрического тока. Стальные электроды перед каждым опытом зачищали тонкозернистой наждачной шкуркой 00, обезжиривали ректифицированным этанолом (ОАО «Медхимпром»), промывали дистиллированной водой и подвергали катодной обработке при потенциале –1.0 В (н.в.э.) в течение 3 мин. Нерабочую поверхность стальных электродов покрывали изолирующим лаком. Заданную температуру поддерживали циркуляцией воды через «рубашку» электрохимической ячейки с использованием ультратермостата Zeamil-Horyzont UTU-2/77. Стационарный (установившийся) потенциал коррозии $E_{кор}$ сталей определяли по стандартной методике при равенстве катодной и анодной плотности тока.

Обсуждение результатов

Расчет средней скорости коррозии K (г·м⁻²·ч⁻¹) проводили по формуле

$$K = \frac{\Delta m}{S \tau}, \quad (1)$$

где Δm — потеря массы (г) образца за время τ (ч), S — площадь поверхности [(6–10)·10⁻⁴ м²].

* ГОСТ 9.514–99. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Электрохимический метод определения защитной способности.

Из экспериментальных данных гравиметрического определения средней скорости коррозии сталей по формуле (1) без ингибитора (K_0) и с ингибитором (K_i) рассчитали защитное действие Z (%)

$$Z = 100(K_0 - K_i)/K_0 \quad (2)$$

и ингибиторный эффект $\gamma = K_0/K_i$ (табл.1).

Гравиметрическое исследование травления углеродистой стали марки Ст3 в 2 М растворе H₂SO₄ (80°C, 1 ч) показало, что взятые в отдельности добавки (3 г·л⁻¹) танина, арабиногалактана, галактозы, маннита, пирокатехина, ксилозы, глюкозы и мальтозы обладают существенным антикоррозионным действием Z , равным соответственно 43, 44, 45, 56, 60, 62, 73 и 74% ($K_0 = 800 \pm 12$ г·м⁻²·ч⁻¹). При этом следует отметить, что в сильноокислой среде конденсированные танины образуют осадок флобафенов и мало влияют на коррозию сталей [12].

Из предварительно испытанных нами для стали 10X18H10T в 5%-ной соляной кислоте (60°C, 1 ч) отдельных добавок (1 г·л⁻¹) AlCl₃, NiSO₄, KBr, KI, лигносульфоната натрия, танина, карбамида и уротропина с ингибиторным эффектом γ соответственно 1.1, 1.3, 2.2, 3.4, 1.5, 2.0, 2.1 и 2.2 к экстракту коры осины (ЭКО, 2 г·л⁻¹) как ингибитору коррозии стали ($\gamma = 1.7$) наибольший синергизм показали добавки уротропина или иодида калия с ингибиторным эффектом композиции соответственно 6 или 23.

Выделение водорастворимых веществ из древесной коры при обработке кипящей водой протекает по механизму последовательных и отчасти сопряженных реакций первого порядка. Согласно кинетическому исследованию [17], на первой стадии преобладает диффузионно контролируемый физический процесс экстрагирования танинов, свободных сахаров и других ВЭВ.

При увеличении времени водной обработки или при повышении температуры возрастает вклад второй стадии с энергоемкими химическими превращениями преимущественно гидролиза танинов и углеводов с накоплением редуцирующих веществ и органических кислот, однако без существенного увеличения антикоррозионного действия Z . Величина Z не изменялась заметно также при хранении экстрактов в закрытой колбе из темного стекла в течение 30 сут при 20–25°C. С добавкой NaCl 1 г·л⁻¹ 50%-ный водный экстракт коры осины сохранял в этих условиях защитное действие ~85% на сталь марки Ст3 в растворах 2 М H₂SO₄ и 4 М HCl в течение года.

Из данных табл. 1 следует, что при одинаковой концентрации (1 г·л⁻¹) ВЭВ коры оказыва-

Таблица 1

Влияние температуры и ингибирующих добавок на стационарный потенциал коррозии $E_{кор}$ и параметры защиты сталей 10X18H10T и 10X17H13M2T в 5%-ной соляной кислоте

Ингибирующие добавки (в пересчете на сухие вещества)	$-E_{кор} \pm 3$ мВ (н.в.э.) при $T \pm 1^\circ\text{C}$		$K_0 \pm 0.2$ $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$	Z, %	γ
	20	40	при 20°C		
—	135	$\frac{180^*}{150}$	$\frac{1.60^*}{0.98}$	—	—
1 г·л ⁻¹ ЭКС	107	174	0.89	44	1.8
1 г·л ⁻¹ ЭКЕ	103	168	0.80	50	2.0
1 г·л ⁻¹ ЭКО	100	164	0.73	55	2.2
3.75 г·л ⁻¹ ЭКО	75	—	0.32	80	5.0
0.5 г·л ⁻¹ ЭКС + 0.5 г·л ⁻¹ ЭКЕ	105	170	0.52	68	3.1
0.5 г·л ⁻¹ ЭКС + 0.5 г·л ⁻¹ ЭКО	103	168	0.40	75	4.0
1 г·л ⁻¹ C ₆ H ₁₂ N ₄	125	172	0.76	52	2.1
1 г·л ⁻¹ ЭКС + 1 г·л ⁻¹ (CH ₂) ₆ N ₄	105	$\frac{150^*}{145}$	$\frac{0.70^*}{0.26}$	$\frac{56^*}{73}$	$\frac{2.3^*}{3.7}$
3.75 г·л ⁻¹ ЭКО + 0.75 г·л ⁻¹ (CH ₂) ₆ N ₄	50	—	0.25	84	6.4
1 г·л ⁻¹ ЭКЕ + 1 г·л ⁻¹ (CH ₂) ₆ N ₄	95	158	0.10	70	3.3
0.5 г·л ⁻¹ ЭКС + 0.5 г·л ⁻¹ ЭКЕ + 1 г·л ⁻¹ (CH ₂) ₆ N ₄	100	$\frac{145^*}{130}$	$\frac{0.53^*}{0.20}$	$\frac{67^*}{80}$	$\frac{3.0^*}{5.0}$
1 г·л ⁻¹ KI	115	173	0.53	67	3.0
0.5 г·л ⁻¹ ЭКЕ + 0.5 г·л ⁻¹ ЭКО + 1 г·л ⁻¹ KI	85	$\frac{125^*}{120}$	$\frac{0.16^*}{0.08}$	$\frac{90^*}{92}$	$\frac{10^*}{13}$
0.5 г·л ⁻¹ ЭКС + 0.5 г·л ⁻¹ ЭКЕ + 1 г·л ⁻¹ KI	90	145	0.30	81	5.3
0.5 г·л ⁻¹ ЭКС + 0.5 г·л ⁻¹ ЭКО + 1 г·л ⁻¹ KI	87	140	0.24	85	6.7

* Сталь 10X18H10T — числитель, сталь 10X17H13M2T — знаменатель.

ют существенное антикоррозионное действие ($Z = 44\text{--}55\%$ при 20°C), увеличивающееся в ряду ЭКС < ЭКЕ < ЭКО. Добавки экстрактов коры смещают стационарный потенциал электрохимической коррозии $E_{кор}$ в положительном направлении при 20 и 40°C (табл. 1), уменьшают скорость анодного (i_a) и катодного (i_k) процессов (см. типичные кривые на рис. 1–3) и поддерживают исследуемые аустенитные стали при анодной поляризации в состоянии частичной или полной пассивации. Потенциал начала пассивации $E_{н.п}$ стали 10X18H10T в чистой соляной кислоте, а также с добавками ЭКО, уротропина или их смеси равен +70 мВ, а потенциал резкого увеличения плотности анодного тока (образования стабильных питтингов) вследствие активации хлорид-анионами равен +220 мВ (н.в.э.) при 20°C (рис. 1, кривые 1–5).

Пассивация исследуемых сталей сильнее выражена при 20°C и при содержании сухих ВЭВ коры 3.75–4.25 г·л⁻¹. С ингибитором ЭКО анодный ток растворения при пассивации стали 10X18H10T уменьша-

ется в ~5 раз при потенциале +250 мВ (рис. 1, кривая 2), с добавкой 0.75 г·л⁻¹ уротропина — в 2 раза (кривая 3), а с добавкой комбинированного ингибитора [3.75 г·л⁻¹ ЭКО + 0.75 г·л⁻¹ (CH₂)₆N₄] — в 3 раза (кривая 5).

В нагретой до 40°C соляной кислоте композиции ЭКС (ЭКЕ или ЭКО) с уротропином (иодидом калия) уменьшают скорость катодного и анодного процессов и поддерживают стали 10X18H10T и 10X17H13M2T в пассивном состоянии соответственно в интервале потенциалов 600–900 (рис. 2, кривые 2–4) и 800–1100 мВ (рис. 3, кривые 2–4).

Защитное действие ингибитора ЭКО на аустенитные стали при 40°C возрастает с разбавлением соляной кислоты (7 мас%). Наиболее эффективным по гравиметрическим данным (табл. 1) является комбинированный ингибитор (0.5 г·л⁻¹ ЭКО + 0.5 г·л⁻¹ ЭКЕ + 1 г·л⁻¹ KI, в пересчете на сухие вещества экстрактов). Эта добавка к кислоте смещает потенциал начала пассивации стали 10X17H13M2T в отрица-

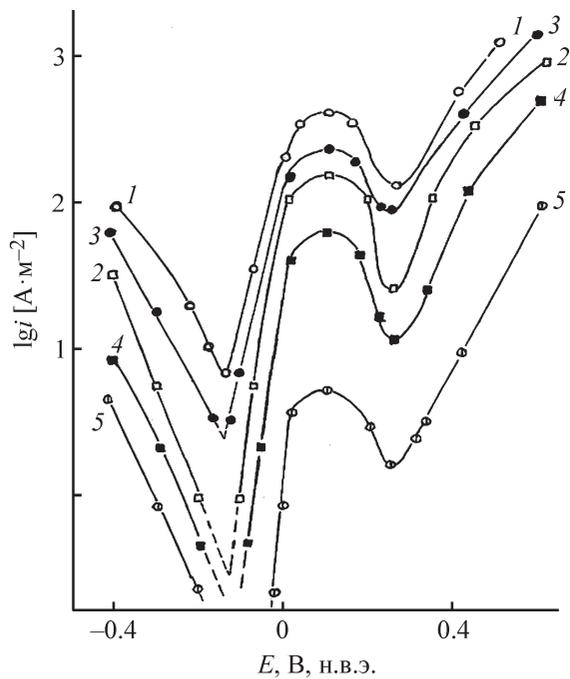


Рис. 1. Потенциодинамические кривые поляризации ($24 \text{ мВ} \cdot \text{мин}^{-1}$) стали 10X18H10T в 5%-ном растворе HCl при 20°C без ингибитора (1) и с ингибитором: 2 — $3.75 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ экстракта коры осины, 3 — $0.75 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ гексамина $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 4 — $4.25 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ экстракта коры ели, 5 — $3.75 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ экстракта коры осины + $0.75 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ гексамина $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

тельном направлении примерно на 100 мВ и расширяет область пассивации при 40°C , значительно

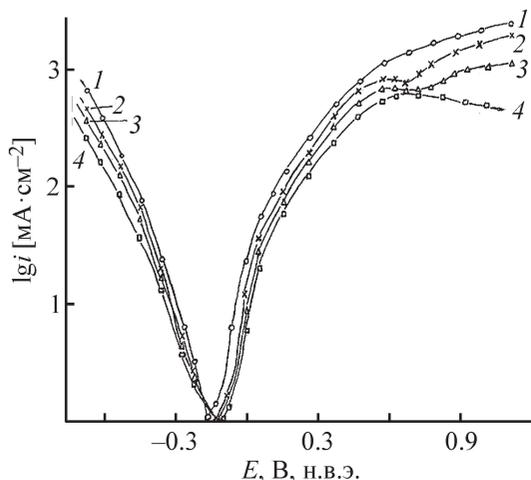
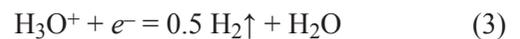


Рис. 2. Потенциостатические кривые поляризации стали 10X18H10T при 40°C в 5%-ной HCl без ингибитора (1) и с ингибитором: 2 — $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ экстракта коры сосны, 3 — $0.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ экстракта коры сосны + $0.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ экстракта коры ели + $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ гексамина $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 4 — $0.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ экстракта коры ели + $0.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ экстракта коры осины + $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ KI.

сдвигая потенциал начала образования питтингов $E_{\text{п}}$ в положительном направлении (рис. 2, кривая 4) по сравнению с раствором кислоты, не содержащим ингибитор ($E_{\text{п}} = 820 \text{ мВ}$, рис. 2, кривая 1). Ранее в работе [14] показано, что молибденсодержащая аустенитная сталь 10X17H13M2T в растворах хлоридов (1 M NaCl , $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M NaCl}$) при 20°C имеет положительные значения потенциала питтингообразования, потенциала репассивации и базисов питтингостойкости.

При нагревании от 20 до 40°C коррозионная активность соляной кислоты возрастает, скорость коррозии сталей увеличивается примерно в 2 раза, перенапряжение катодного выделения водорода



уменьшается, а потенциал $E_{\text{кор}}$ смещается в отрицательном направлении (табл. 1). В стационарном состоянии, когда $E = E_{\text{кор}}$, выполняется приближенное равенство

$$i_{\text{M}}^{\leftarrow} = i_{\text{H}}^{\rightarrow} = i_{\text{кор}}, \quad (4)$$

где $i_{\text{M}}^{\leftarrow}$ — плотность тока анодного окисления стали (железа)



$i_{\text{H}}^{\rightarrow}$ — плотность катодного тока водородной деполяризации, $i_{\text{кор}}$ — плотность коррозионного тока, или ско-

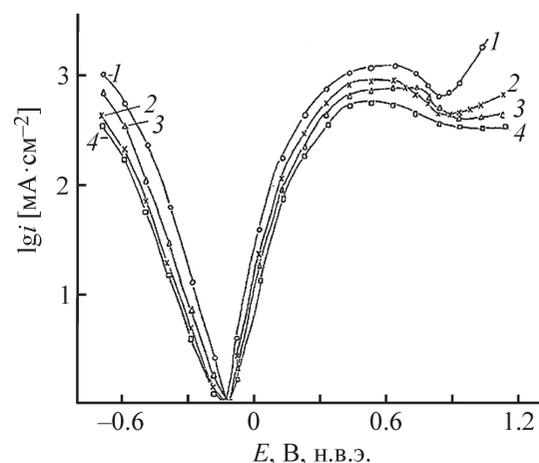


Рис. 3. Потенциостатические кривые поляризации стали 10X17H13M2T при 40°C в 5%-ной HCl без ингибитора (1) и с ингибитором: 2 — $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ экстракта коры сосны + $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ гексамина $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 3 — $0.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ экстракта коры сосны + $0.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ экстракта коры ели + $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ гексамина $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 4 — $0.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ экстракта коры ели + $0.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ экстракта коры осины + $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ KI.

рость электрохимической коррозии, зависящая от разности начальных потенциалов анодного и катодного процессов, анодной ($\Delta E_a/i$) и катодной ($\Delta E_k/i$) поляризуемостей и омического сопротивления коррозионной среды, незначительного у 5%-ной соляной кислоты.

Из анализа поляризационных кривых исследуемых сталей (рис. 1) следует, что добавка ЭКО (кривая 2) или ЭКЕ (кривая 4) к соляной кислоте тормозит катодный и особенно анодный процесс, понижая плотность тока при одинаковой абсолютной величине электродного потенциала и увеличивая наклон поляризационных кривых. Добавка ЭКС приводит к торможению катодного процесса водородной деполаризации (рис. 2, кривая 2; табл. 1). При совместном присутствии катодного ингибитора ЭКС и преимущественно анодного ингибитора ЭКЕ или ЭКО усиливается торможение катодного и анодного процессов электрохимической коррозии стали 10X18H10T в 5%-ной HCl при 20 и 40°C с частичной пассивацией в области потенциалов +500–700 мВ (рис. 2, кривая 3). При этом водозэкстрактивные вещества ЭКС и ЭКЕ (ЭКО) взаимно усиливают ингибирующее действие на кислотную коррозию стали. Ингибиторный эффект по электрохимическим данным

$$\gamma_{\text{ЭХ}} = i_{\text{кор}}/i_{\text{кор}}^{\text{ИНГ}} \quad (6)$$

возрастает при добавлении уротропина ($\gamma_{\text{ЭХ}} = 1.8$) или иодида калия ($\gamma_{\text{ЭХ}} = 2.2$) к ЭКС, ЭКЕ и к их смеси (рис. 4, табл. 2) и удовлетворительно согласуется с результатами гравиметрического определения ингибиторного эффекта (табл. 1).

Скорость электрохимической коррозии $i_{\text{кор}}$ сталей определяли по известному уравнению Стерна–Гири (Stern–Geary)

$$i_{\text{кор}} = i|b_k|b_a/[2.3\Delta E (|b_k| + b_a)], \quad (7)$$

где i — плотность возникающего тока ($\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$) при изменении потенциала на малую величину ΔE (≤ 10 мВ) катодной или анодной поляризации вблизи стационарного потенциала коррозии $E_{\text{кор}}$; b_k и b_a — наклоны катодной и анодной поляризационных кривых на прямолинейных участках, соответствующих уравнению Тафеля.

Теоретическое уравнение (7), используемое при условии отсутствия концентрационной поляризации и незначительности омического сопротивления коррозионной среды, применимо для исследуемых нами коррозионных процессов с водородной деполаризацией. Найденные из рис. 4 для катодных кривых 1–4 (левые ветви) значения $|b_k|$ равны соответствен-

но 11.3, 13.4, 13.6 и 13.0 мВ, а для анодных кривых 1–4 (правые ветви) значения b_a равны 9.4, 9.8, 9.8 и 9.5 мВ соответственно в 5%-ной HCl без ингибитора (1) и в присутствии комбинированных ингибиторов (2–4). Из данных табл. 2 следует, что графические зависимости между плотностью коррозионного тока и поляризационным сопротивлением в координатах $\lg i_{\text{кор}} - \lg(|\Delta E|/i)$ дают прямые линии с теоретическим наклоном -1.00 ± 0.03 в соответствии с уравнением (7).

Для дополнительного исследования механизма адсорбции на стали 10X18H10T в ингибированной экстрактами коры соляной кислоте выбран водный экстракт коры осины ЭКО как более эффективный ингибитор по сравнению с ЭКС и ЭКЕ (табл. 1; рис. 1). Проводили запись и кинетический анализ кривых уменьшения плотности тока i в зависимости от времени τ в цепи потенциостатируемого электрода из исследуемой стали при введении ингибитора в коррозионную среду. Из семи проверенных нами уравнений адсорбции по различным механизмам [21] ожидаемые прямолинейные зависимости получены для двух вариантов (рис. 5). Линия 1 на рис. 5 соответствует равномерно-неоднородной поверхности с преобладанием блокировочного механизма действия ингибитора ЭКО согласно уравнению

$$\Delta i = ai_0 + 2.3bi_0 \lg \tau, \quad (8)$$

где i_0 — плотность тока до введения ингибитора, $\Delta i = i_0 - i$, a и b — константы. Линия 2 (рис. 5) соответствует энергетической неоднородности поверхности стали согласно уравнению

$$\ln \gamma = K_1(\tau/\tau_{\infty})^{0.5}, \quad (9)$$

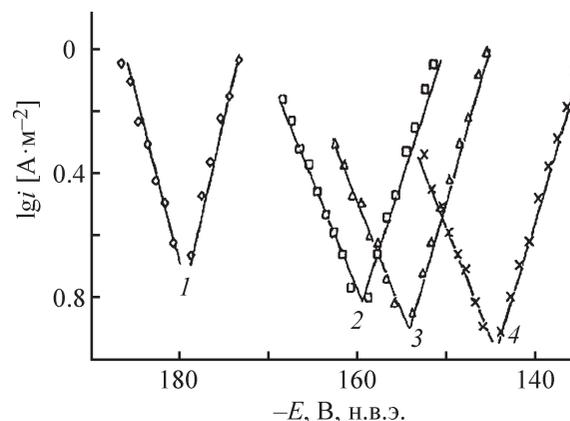


Рис. 4. Потенциостатические кривые поляризации стали 10X18H10T вблизи стационарного потенциала коррозии $E_{\text{кор}}$ при 40°C в 5%-ной соляной кислоте без ингибитора (1) и в присутствии ингибирующих добавок (2–4) согласно табл. 2.

Таблица 2

Параметры катодной и анодной поляризации стали 10X18H10T вблизи $E_{кор}$ и плотность тока коррозии $i_{кор}$ в чистой 5%-ной HCl и в ингибированной 5%-ной HCl при 40°C

$-E$ (н.в.э.), мВ	ΔE , мВ	$ \Delta E /i$, мВ·м ² ·А ⁻¹	$i_{кор}$, А·м ⁻²	$-E$ (н.в.э.), мВ	ΔE , мВ	$ \Delta E /i$, мВ·м ² ·А ⁻¹	$i_{кор}$, А·м ⁻²
5% HCl (1)				5% HCl + 1 г·л ⁻¹ ЭКС + 1 г·л ⁻¹ (CH ₂) ₆ N ₄ (2)			
188	-8	7.1	0.31	168	-8	13.6	0.18
187	-7	7.7	0.29	167	-7	14.6	0.17
186	-6	7.6	0.29	166	-6	14.0	0.18
185	-5	8.5	0.26	165	-5	14.3	0.17
184	-4	8.0	0.28	164	-4	13.6	0.18
183	-3	7.9	0.28	163	-3	11.5	0.21
180	0	—	0.22*	160	0	—	0.14*
177	3	6.8	0.33	157	3	10.3	0.24
176	4	6.7	0.33	156	4	11.8	0.21
175	5	7.0	0.32	155	5	10.6	0.23
174	6	6.5	0.35	154	6	10.7	0.23
173	7	5.6	0.40	153	7	9.5	0.26
172	8	4.8	0.46	152	8	9.0	0.27
171	9	4.5	0.49	151	9	7.5	0.33
5% HCl + 0.5 г·л ⁻¹ ЭКЕ + 0.5 г·л ⁻¹ ЭКС + + 1 г·л ⁻¹ (CH ₂) ₆ N ₄ (3)				5% HCl + 0.5 г·л ⁻¹ ЭКЕ + 0.5 г·л ⁻¹ ЭКС + + 1 г·л ⁻¹ KI (4)			
163	-8	16.0	0.16	153	-8	19.6	0.14
162	-7	16.3	0.15	152	-7	19.7	0.12
161	-6	17.6	0.14	151	-6	19.4	0.12
160	-5	15.6	0.16	150	-5	19.2	0.12
159	-4	16.0	0.16	149	-4	18.2	0.13
158	-3	12.5	0.20	148	-3	15.4	0.16
155	0	—	0.12*	145	0	—	0.10*
152	3	12.5	0.20	142	3	15.0	0.16
151	4	12.9	0.19	141	4	16.7	0.14
150	5	13.2	0.19	140	5	15.2	0.16
149	6	12.0	0.21	139	6	14.3	0.17
148	7	11.7	0.21	138	7	13.7	0.17
147	8	9.6	0.26	137	8	12.3	0.19

* Эти значения $i_{кор}$ найдены экстраполяцией Tafel'евых участков поляризационных кривых до стационарного потенциала.

где γ — ингибиторный эффект по электрохимическим данным, K_1 — константа, τ_{∞} — время достижения адсорбционного равновесия, приравненное ко времени установления постоянного тока. Найденное время (~250 с) для адсорбции ингибитора ЭКО на стали 10X18H10T в 5%-ной соляной кислоте при 20°C на порядок превышает τ_{∞} , наблюдаемое при физической обратимой адсорбции [19], и свидетельствует о хи-

мической адсорбции с участием электронов π -связей ароматических колец полифенольных соединений и неподеленных электронов на гетероатомах кислорода и азота функциональных групп —NH₂, —OH, —CHO и —COOH водозэкстрактивных веществ коры. Как известно, антикоррозионное действие фенолов и полифенолов в основном связано с наличием ароматических гидроксильных групп.

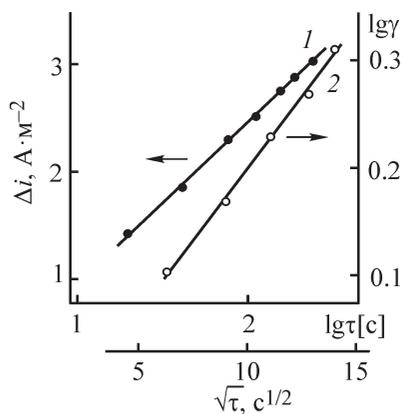


Рис. 5. Кинетические зависимости адсорбции водозэкстрактивных веществ коры осины ($1.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) на стали 10X18H10T в 5%-ной соляной кислоте при 20°C по экспериментальным данным ингибиторного эффекта уменьшения плотности катодного тока $\Delta i(\tau)$ при введении экстракта коры осины в электрохимическую ячейку.

Согласно полученным гравиметрическим данным, на химическую адсорбцию ЭКО на исследуемых сталях указывают рост ингибирующего действия от 78–80 до 86% при нагревании 5%-ной соляной кислоты от 20 до 50°C и увеличение энергии активации коррозии от 17 до $23 \pm 2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно в 5%-ной HCl без ингибитора и с добавкой $3.75 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ЭКО. Сделанный вывод о хемосорбции ЭКО на стали согласуется с установленным в работе [4] образованием слоя химических соединений хвойных танинов и железа на поверхности стали. С учетом данных работ [4, 9] основным антикоррозионно действующим компонентом ЭКО и ЭКЕ может быть таниновая, или дубильная, кислота $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ (код CAS 1401-55-4), образующая с железом на поверхности стали блокирующие молекулярные соединения.

Гравиметрическое исследование коррозии стали 10X17H13M2T проводили также в лабораторных условиях, моделирующих химическую очистку 5%-ной соляной кислотой (3 ч при 50°C) варочного и теплообменного оборудования, добавляя органо-минеральный осадок ($20 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$), снятый с верхней полусферы варочного аппарата «Камюр» Светогорского ЦБК. Растворение осадка происходило с образованием сероводорода и диоксида углерода. Композиция [$3.75 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ЭКО + $1.25 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$] показала в этих условиях хорошее защитное действие 93.5% (при ингибировании скорость коррозии стали уменьшилась от 9.5 до $0.6 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, $\gamma = 16$).

Химическое модифицирование водных экстрактов коры минеральными и органическими добавками показало, что лучшими синергистами являются

йодид калия и уротропин. Согласно работе [22], эффективность ингибирования кислотной коррозии углеродистой стали уротропином увеличивалась при нагревании от 20 до 50°C . По нашим гравиметрическим данным, при коррозионном испытании стали 10X18H10T в 5%-ной HCl при 60°C отдельные добавки $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ и KI ($1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) к экстракту ЭКО с 2 г сухих ВЭВ в 1 л повышали ингибиторный эффект от 1.6 – 3.2 до 6 и 23 соответственно. В практическом отношении предпочтительнее в качестве синергиста широко применяемый уротропин (гексаметилен-тетрамин, гексамин), хорошо растворимый в воде и частично гидролизуемый сильными кислотами. Согласно работе [23], в 1 М растворе HCl третичные атомы азота гексамина протонируются и полученный продукт медленно разлагается при 25°C в основном на обладающие антикоррозионным действием формальдегид CH_2O и аммиак NH_3 по механизму мономолекулярного затухания с константой скорости $1.3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. При введении гексамина в слабокислые водные экстракты древесной коры формальдегид, образующийся при гидролизе гексамина, реагирует, с учетом данных [15], с полифенольными танинами экстрактов с образованием метиленовых мостиковых и эфирных связей, а также воды и химически модифицирует ингибитор.

В коррозионной среде 5%-ной HCl передача неподеленных и π -электронов от ароматических колец и функциональных групп галловой и эллаговой кислот, моносахаридов и других ВЭВ из древесной коры, а также от добавленных молекул гексамина или йодид-ионов на незанятые 3d-орбитали Fe (Cr, Ni) сталей 10X18H10T и 10X17H13M2T приводит к хемосорбции в результате образования координационных и обычных ковалентных связей. В отличие от возможной одновременно физической (электростатической) адсорбции процесс хемосорбции усиливается при нагревании, повышая эффективность ингибирования кислотной коррозии.

Выводы

Согласно полученным гравиметрическим данным, при одинаковом $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ содержании водозэкстрактивных веществ (ВЭВ) древесной коры сосны, ели и осины ингибирующее действие Z на коррозию исследованных сталей в 5%-ном водном растворе HCl увеличивается в ряду экстракт коры сосны < экстракт коры ели < экстракт коры осины, а также при повышении концентрации ВЭВ до $3.8 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ и температуры от 20 до 50°C (для $3.8 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ЭКО и стали 10X18H10T при 20°C $Z = 80\%$, а для стали 10X17H13M2T при

50°C $Z = 86\%$). По данным потенциостатического исследования, в растворе 5%-ной HCl при 20°C водозэкстрактивные вещества коры осины химически адсорбируются на отрицательно заряженной энергетически неоднородной поверхности стали 10X18H10T с преобладанием блокировочного эффекта. Лучшими из испытанных нами синергистов к ингибитору ЭКО являются иодид калия и уротропин в массовом соотношении сухих веществ 2–3 ЭКО:1 KI или 2–3 ЭКО:1 (CH₂)₆N₄. По гравиметрическим данным, отдельные добавки (CH₂)₆N₄ или KI (1 г·л⁻¹) к экстракту ЭКО (2 г ВЭВ·л⁻¹) уменьшают скорость коррозии стали 10X18H10T в 5%-ной HCl при 60°C соответственно в 6 и 23 раза. В условиях, моделирующих очистку 5%-ной HCl варочного и теплообменного оборудования с образованием CO₂ и H₂S, ингибиторная композиция [3.75 г·л⁻¹ ЭКО + 1.25 г·л⁻¹ (CH₂)₆N₄] оказывает защитное действие 93.5% на сталь 10X17H13M2T. При совместном присутствии катодного ингибитора ЭКС и преимущественно анодного ингибитора ЭКЕ или ЭКО усиливается торможение катодного и анодного процессов электрохимической коррозии стали 10X18H10 в 5%-ной HCl при 20 и 40°C с частичной пассивацией в области потенциалов от 400 до 700 мВ (н.в.э.). При этом водозэкстрактивные вещества ЭКС и ЭКЕ (ЭКО) взаимно усиливают ингибирующее действие на кислотную коррозию стали. Наиболее эффективным, по гравиметрическим и электрохимическим данным, является комбинированный ингибитор (0.5 г·л⁻¹ ЭКЕ + 0.5 г·л⁻¹ ЭКО + 1 г·л⁻¹ KI). Эта добавка к раствору 5%-ной HCl значительно смещает стационарный потенциал коррозии исследованных сталей при 20 и 40°C в положительном направлении, а потенциал начала пассивации молибденсодержащей стали 10X17H13M2T — в отрицательном направлении на 100 мВ при 40°C.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Школьников Евгений Васильевич, д.х.н, проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0199-1200>

Список литературы

[1] Олиференко Г. Л., Иванкин А. Н., Устюгов А. В., Зарубина А. Н. Проблема коррозии технологического оборудования на предприятиях по химической

- переработке древесины // Лесной вестник/Forestry Bull. 2021. Т. 25. № 3. С. 142–151.
<https://www.elibrary.ru/sqncwz>
- [2] Школьников Е. В., Ананьева Г. Ф., Смирнов В. Д. Как снизить коррозию варочных котлов // Бумаж. пром-сть. 1988. № 12. С. 32–34. https://www.elibrary.ru/author_items.asp?authorid=495764
- [3] Школьников Е. В., Ананьева Г. Ф. Ингибирование коррозии варочного и теплообменного оборудования при очистке соляной кислотой // Целлюлоза. Бумага. Картон. 1999. № 7–8. С. 38–40.
- [4] Фазуллин Д. Д., Маврин Г. В., Фазуллина Л. И., Шайхиев И. Г., Лядов Н. М. Ингибиторы коррозии стали на основе растительного сырья для защиты нефтепромыслового оборудования // Черные металлы. 2022. № 5 (электрон. журн.). Дата обращения 06.04.2023.
<https://doi.org/10.17580/chm.2022.05.10>
- [5] Школьников Е. В., Смирнов В. Д., Ананьева Г. Ф. Контроль и ингибирование коррозии сталей в кислых сероводородсодержащих средах // Мониторинг нефтегазовых сооружений в условиях коррозии. Материалы междунар. совещ. Суздаль. 29–30 сент. 1993 г. М., 1993. С. 32–34.
- [6] Zakeri A., Bahmani E., Aghdam A. S. R. Plant extracts as sustainable and green corrosion inhibitors for protection of ferrous metals in corrosive media: A mini review // Corrosion Commun. 2022. V. 5. P. 25–38. <https://doi.org/10.1016/j.corcom.2022.03.002>
- [7] Tan K. W., Kassim M. J. A correlation study on the phenolic profiles and corrosion inhibition properties of mangrove tannins (*Rhizophora apiculata*) as affected by extraction solvents // Corrosion Sci. 2011. V. 53. N 2. P. 569–574.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.065>
- [8] Slobodyan Z. V., Mahlatyuk L. A., Kipovych R. B., Khaburs'kyi Ya. M. Compositions based on the extracts of oak bark and chips as corrosion inhibitors for medium-carbon steels in water // Mater. Sci. 2015. V. 50. P. 687–697.
<https://doi.org/10.1007/s11003-015-9773-4>
- [9] Мишууров В. И., Кулакова А. С. Исследование экстрактов хвойных деревьев в качестве ингибиторов коррозии // Молодой исследователь Дона. 2022. № 2 (35). С. 24–27 (электрон. журн.). Дата обращения 10.04.2023. <https://elibrary.ru/obpnxa>
- [10] Abdallah M., Asghar B. H., Zaaafarany I., Fouda A. S. The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric acid solution using some phenolic compounds // Int. J. Electrochem. Sci. 2012. V. 7. P. 282–304.
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)13338-4](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)13338-4)
- [11] Shkol'nikov E. V. Chemical processing and comprehensive utilization of tree bark. Abstract book Intern. confer. «Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Medicine». September 18–22,

2017. Saint Petersburg, Russia: VVM Publ. Ltd, 2017. P. 152–153. <https://elibrary.ru/zghcbx>
- [12] Школьников Е. В., Ананьева Г. Ф. Ингибирование кислотной коррозии сталей водорастворимыми веществами еловой коры // Изв. Санкт-Петербургской гос. лесотехн. академии. 1997. № 163. С. 81–87. https://www.elibrary.ru/author_items.asp?authorid=495764
- [13] Singhal T.S., Jain J.K. GMAW cladding on metals to impart anti-corrosiveness: Machine, processes and materials // Mater. Today. 2020. V. 26. N 2. P. 2432–2441. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.518>
- [14] Школьников Е. В., Ананьева Г. Ф. Ускоренное определение склонности аустенитных сталей к питтинговой коррозии // ЖПХ. 1998. Т. 71. № 7. С. 1134–1137 [Shkol'nikov E. V., Anan'eva G. F. Proximate determination of the pitting susceptibility of austenitic boiler steels // Russ. J. Appl. Chem. 1998. V. 71. N 7. P. 1185–1188. <https://www.elibrary.ru/leoooin>].
- [15] Feng S., Cheng S., Yuan Z., Leitch M., Xu C. Valorization of bark for chemicals and materials: A review // Renewable Sustainable Energy Rev. 2013. V. 26. P. 560–578. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.024>
- [16] Соболева С. В., Воронин В. М., Есякова О. А. Содержание биологически активных веществ водно-этанольных экстрактов из коры осины и изучение их рострегулирующей активности // Химия раст. сырья. 2020. № 1. С. 373–380. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020014442>
- [17] Школьников Е. В., Ананьева Г. Ф. Кинетика выделения водорастворимых веществ из коры ели и сосны при водно-щелочной обработке // Изв. вузов. Лесн. журн. 2001. № 2. С. 95–100.
- [18] Шипигузов И. А., Колесова О. В., Вахрушев В. В., Казанцев А. Л., Пойлов В. З., Лановецкий С. В., Черезова Л. А. Современные ингибиторы коррозии // Вестн. Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. Хим. технология и биотехнология. 2016. № 1. С. 114–119. <https://elibrary.ru/vraqar>
- [19] Пат. РФ 2487193 (опубл. 2013). Ингибитор коррозии металлов в серной и соляной кислотах.
- [20] Pat.CN 1754987A (publ.2006). Acid corrosion inhibitor for boiler.
- [21] Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. С. 60–61.
- [22] Bayol E., Kayakırmaz K., Erbil M. The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel // Mater. Chem. Phys. 2007. V. 104. P. 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.073>
- [23] Cooney P. A., Crampton M. R. a. Golding P. The acid-base behaviour of hexamine and its N-acetil derivatives // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1986. V. 2. N 6. P. 835–839. <https://doi.org/10.1039/p29860000835>