

**Е.В. Школьников**

**ВЛИЯНИЕ ВОДНЫХ ЭКСТРАКТОВ ДРЕВЕСНОЙ КОРЫ  
НА КИСЛОТНУЮ КОРРОЗИЮ  
АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ 10X18N10T И 10X17N13M2T**

*Введение.* Ущерб от коррозии технологического оборудования на предприятиях по химической переработке древесины можно уменьшить различными методами [Олиференко и др., 2021], включая ингибирование кислотных сред доступными и экологически безопасными композициями на основе водных экстрактов коры осины [Школьников, Ананьева, 1999]. Нефтегазодобывающая промышленность предъявляет к ингибиторам коррозии требование устойчивости защитного действия в присутствии сероводорода и диоксида углерода [Школьников, Смирнов, Ананьева, 1993].

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 [Zakeri, Bahmani, Aghda, 2022]. Природные экстрактивные вещества применяются для снижения коррозии металлов в водно-органических средах с невысоким содержанием сильных кислот. В крепких минеральных кислотах преимущественно используются синтетические органические ингибиторы, содержащие полярные функциональные группы с гетероатомами O, S или N, а также ароматические кольца, гетероциклы,  $\pi$ -электроны или неподеленные электроны как центры физической или химической адсорбции на металле.

Систематические 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 [Shkol'nikov, 2017]. Согласно работе [Школьников, Ананьева, 1997], водозкстративные вещества еловой коры (1,5 г/л) в 7–8 раз замедляют коррозию стали 10X17N13M2T в 10%-х растворах муравьиной и уксусной кислот соответственно при 50 и 90 °С.

Для настоящего исследования выбраны аустенитные стали 10X18N10T и 10X17N13M2T, применяемые для плакирования биметаллических котлов целлюлозного производства и при изготовлении химических реакторов.

Механизм ингибирования коррозии аустенитных сталей в сильных кислотах, а также возможность увеличения антикоррозийного действия экстрактов коры изменением породного состава древесной коры, минеральными и органическими добавками 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 конструкционных сталей 10X18H10T и 10X17H13M2T в 5%-й соляной кислоте, применяемой с добавкой ингибитора для промывки и химической очистки варочных котлов целлюлозного производства, гидролизных и теплообменных аппаратов.

*Материалы и методика исследования.* Коррозионные испытания<sup>1</sup> сталей 10X18H10T и 10X17H13M2T (аналог AISI 316Ti) проводили на шлифованных прямоугольных пластинах размером 4x15x30 мм, нарезанных из холоднокатаного листового проката, с отверстием диаметром 2,5 мм для подвешивания. Раствор 5%-й соляной кислоты (1,4 моль/л) готовили из концентрированной кислоты HCl «чда» и дистиллированной воды. Среднюю скорость равномерной коррозии  $K$  3–5 шлифованных и обезжиренных ректифицированным этанолом стальных пластин, подвешенных на стеклянных крючках в закрытых химических стаканах с кислотой (в соотношении 5мл кислоты на 1 см<sup>2</sup> поверхности образцов), определяли гравиметрическим способом с использованием электронных микровесов ВСЛ–60/0.1А по стандартной методике. Расчет средней скорости коррозии  $K$  (г/(м<sup>2</sup>·ч)) проводили по формуле

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

где  $\Delta m$  – потеря массы (г) образца за время  $\tau$  (ч);  $S$  – площадь поверхности (6–10 · 10<sup>-4</sup> м<sup>2</sup>).

Для приготовления ингибирующих композиций использовали свежие водные экстракты образцов коры, полученных сухой осенней окоркой спелых деревьев осины обыкновенной *Populus tremula* L. (ЭКО), ели *Picea excelsa* (Lam.) Link (ЭКЕ) и сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L. (ЭКС) Лисинского лесхоза Ленинградской области. Измельченную на молотковой мельнице и фракционированную на ситах воздушно-сухую 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 °С в течение 8 ч. В этих условиях из древес-

---

<sup>1</sup> С участием Г.Ф. Ананьевой в проведении лабораторных испытаний.

ной коры извлекается ~80% общей массы водоз экстрактивных веществ (ВЭВ): танины (гидролизуемые галлотанины и эллаготанины, конденсированные танины), моно- и дисахариды, гликозиды, крахмал, арабиногалактан, камеди и пектины [Школьников, Ананьева, 1997; Feng et al, 2013].

Специально проведенное гравиметрическое исследование травления углеродистой стали Ст3 в 2М растворе  $H_2SO_4$  (80 °С, 1 ч) показало, что взятые в отдельности добавки (3 г/л) танина, арабиногалактана, галактозы, маннита, пирокатехина, ксилозы, глюкозы и мальтозы обладают существенным антикоррозийным действием  $Z$ , равным соответственно 43, 44, 45, 56, 60, 62, 73 и 74% ( $K_0=800 \pm 12$  г/(м<sup>2</sup>·ч) Следует при этом заметить, что в сильнокислой среде конденсированные танины образуют осадок флобафенов и мало влияют на коррозию сталей.

При обработке древесной коры кипящей водой выделение водорастворимых веществ протекает по механизму последовательных и отчасти сопряженных реакций первого порядка. Согласно кинетическому исследованию [Школьников, Ананьева, 2001] 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 антикоррозийного действия  $Z$ . Величина  $Z$  не изменялась заметно также при хранении экстрактов в закрытой колбе из темного стекла в течение 30 суток при 20–25 °С. С добавкой NaCl 1 г/л 50%-й водный экстракт коры осины сохранял в этих условиях защитное действие (~85%) на сталь Ст3 в растворах 2М  $H_2SO_4$  и 4М HCl в течение года.

В отфильтрованных экстрактах коры определяли плотность с помощью ареометра, водородный показатель pH с использованием лабораторного pH-метра-милливольтметра pH-673, сухой остаток гравиметрическим методом и органические кислоты потенциометрическим титрованием до pH 8,5. Выход ВЭВ при обработке кипящей водой в течение 8 ч при гидромодуле 5 составлял ~12, 20 и 30% массы абсолютно сухой коры (а.с.к.) соответственно из коры сосны, ели и осины. Согласно работе [Соболева, Воронин, Есякова, 2020] 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 г/см<sup>3</sup> и pH 3,5–4,0 содержали с учетом данных [Школьников, Ананьева, 2001; Feng et al., 2013] 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.). Одинаковую общую концентрацию сухих ВЭВ коры 0,5 и 1,0 г/л обеспечивали введением соответственно 2,0 и 4,0 г 25% экстракта в 1 л кислоты. Для повышения антикоррозийного действия экстрактов изучали влияние добавки к экстрактам йодистого калия «чда» или уротропина технического  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ , часто используемого в патентах в качестве синергиста комбинированных ингибиторов кислотной коррозии.

Электрохимическое исследование ингибированной коррозии стальных пластин, подготовленных в соответствии с ГОСТ 9.514–99, проводили на потенциостате П-5848 методом построения поляризационных кривых в динамическом режиме со скоростью 24 мВ/мин и в статическом режиме с выдержкой 5 мин при заданном потенциале в области малых (до  $\pm 10$  мВ) и больших поляризаций (до  $\pm 1200$  мВ). Использовали стандартную электрохимическую ячейку ЯЭС-1 с разделенными катодным и анодным электролитами; она включает в себя исследуемый стальной электрод, насыщенный хлор-серебряный электрод сравнения и платиновый электрод для измерения и регулирования электрического тока. Стальные электроды перед каждым опытом зачищали тонкозернистой наждачной шкуркой 00, обезжиривали этанолом, 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.

*Результаты исследования.* 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). Как следует из данных табл. 1, при одинаковой концентрации (1 г/л) антикоррозийное действие водоэкстрактивных веществ существенное ( $Z = 44\text{--}55\%$  при  $20^\circ\text{C}$ ) и увеличивается в ряду ЭКС < ЭКЕ < ЭКО. Добавки экстрактов коры смещают стационарный потенциал электрохимической коррозии  $E_{\text{кор}}$  в положительном направлении при  $20$  и  $40^\circ\text{C}$  (табл. 1), уменьшают скорость анодного ( $i_a$ ) и катодного ( $i_k$ ) процессов (см. типичные кривые на рис. 1–2) и поддерживают исследуемые аустенитные стали при анодной поляризации в состоянии частичной или полной пассивации. Потенциал начала пассивации  $E_{\text{ин}}$  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 °С (рис. 1, кривые 1–4). Пассивация исследуемых сталей сильнее выражена при 20 °С и при содержании сухих ВЭВ коры 3,75 г/л. С ингибитором ЭКО анодный ток растворения при пассивации стали 10Х18Н10Т уменьшается в ~ 5 раз при потенциале +250 мВ (рис. 1, кривая 2), с добавкой 0,75 г/л уротропина в 2 раза (кривая 3), а с добавкой комбинированного ингибитора (3,75 г/л ЭКО + 0,75 г/л (СН<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>) в 3 раза (кривая 4).

Таблица 1

**Влияние температуры и ингибирующих добавок на стационарный потенциал коррозии  $E_{кор}$  и параметры защиты сталей 10Х18Н10Т и 10Х17Н13М2Т в 5% -й соляной кислоте**

**The effect of temperature and inhibitory additives on the stationary corrosion potential of  $E_{cor}$  and the protection parameters of 10X18N10T and 10X17N13M2T steels in 5% hydrochloric acid**

Ингибирующие добавки (в пересчете на сухие вещества)	$-E_{кор} \pm 3$ мВ (н.в.э.) при $t \pm 1$ °С		$K_0 \pm 0.2$ г/(м <sup>2</sup> ·ч)	Z, %	$\gamma$
	20	40			
–	135	<u>180</u> 150*	<u>1.60</u> 0,98*	–	–
1 г/л ЭКС	107	174	0,89	44	1,8
1 г/л ЭКЕ	103	168	0,80	50	2,0
1 г/л ЭКО	100	164	0,73	55	2,2
3,75 г/л ЭКО	75	–	0,32	80	5,0
0,5 г/л ЭКС + 0,5 г/л ЭКЕ	105	170	0,52	68	3,1
0,5 г/л ЭКС + 0,5 г/л ЭКО	103	168	0,40	75	4,0
1 г/л (СН <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	125	172	0,76	52	2,1
1 г/л ЭКС + 1 г/л (СН <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	105	<u>150</u> 145*	<u>0.70</u> 0,26*	<u>56</u> 73*	<u>2.3</u> 3,7*
3,75 г/л ЭКО + 0,75 г/л (СН <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	50	–	0,25	84	6,4
1 г/л ЭКЕ + 1 г/л (СН <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	95	158	0,10	70	3,3
0,5 г/л ЭКС + 0,5 г/л ЭКЕ + 1 г/л (СН <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	100	<u>145</u> 130*	<u>0.53</u> 0,20*	<u>67</u> 80*	<u>3.0</u> 5,0*
1 г/л КИ	115	173	0,53	67	3,0
0,5 г/л ЭКЕ + 0,5 г/л ЭКО + 1 г/л КИ	85	<u>125</u> 120*	<u>0.16</u> 0,08*	<u>90</u> 92*	<u>10</u> 13*
0,5 г/л ЭКС + 0,5 г/л ЭКЕ + 1 г/л КИ	90	145	0,30	81	5,3
0,5 г/л ЭКС + 0,5 г/л ЭКО + 1 г/л КИ	87	140	0,24	85	6,7

Примечание: \*Сталь 10Х17Н13М2Т.

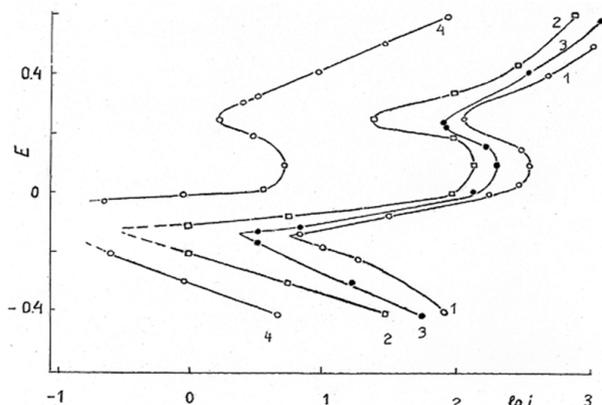


Рис. 1. Потенциодинамические кривые поляризации (24 мВ /мин) стали 10X18H10Т в 5%-м растворе HCl при 20 °С ( $E$ , В, н.в.э.;  $\lg i$  [ $A/m^2$ ]) без ингибитора (1) и с ингибитором: 2 – 3,75 г/л ЭКО, 3 – 0,75 г/л  $(CH_2)_6N_4$ , 4 – 3,75 г/л ЭКО + 0,75 г/л  $(CH_2)_6N_4$

Fig. 1. Potentiodynamic polarization curves (24 mV min<sup>-1</sup>) of 10X18H10T steel in a 5% HCl solution at 20 °C ( $E$ , V, n.h.e.;  $\lg i$  [ $A/m^2$ ]) without an inhibitor (1) and with an inhibitor: 2 – 3,75 g/l ЭКО, 3 – 0,75 g/l  $(CH_2)_6N_4$ , 4 – 3,75 g/l ЭКО + 0,75 g/l  $(CH_2)_6N_4$

В нагретой до 40 °С соляной кислоте добавки ЭКО (ЭКЕ или ЭКС) или их композиции с уротропином (йодидом калия) уменьшают скорость катодного и анодного процессов и поддерживают стали 10X18H10Т и 10X17H13M2Т в пассивном состоянии соответственно в интервале потенциалов 600–900 и 800–1100 мВ (рис. 2).

Защитное действие ингибитора ЭКО на аустенитные стали при 40 °С возрастает с разбавлением соляной кислоты (7→3 мас%). Наиболее эффективным по гравиметрическим данным (табл. 1) является комбинированный ингибитор (0,5 г/л ЭКО + 0,5 г/л ЭКЕ + 1 г/л KI, в пересчете на сухие вещества экстрактов везде в настоящей работе). Эта добавка к кислоте смещает потенциал начала пассивации стали 10X17H13M2Т в отрицательном направлении примерно на 100 мВ и расширяет область пассивации при 40 °С, значительно сдвигая потенциал начала образования питтингов  $E_n$  в положительном направлении (рис. 2, кривая 4) по сравнению с неингибированной кислотой ( $E_n = 820$  мВ, рис. 2, кривая 1). Ранее в работе [Школьников, Ананьева, 1998] показано, что молибденсодержащая аустенитная сталь 10X17H13M2Т в хлоридных растворах (1M NaCl; 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl) при 20 °С имеет положительные значения потенциалов питтингообразования и репассивации.

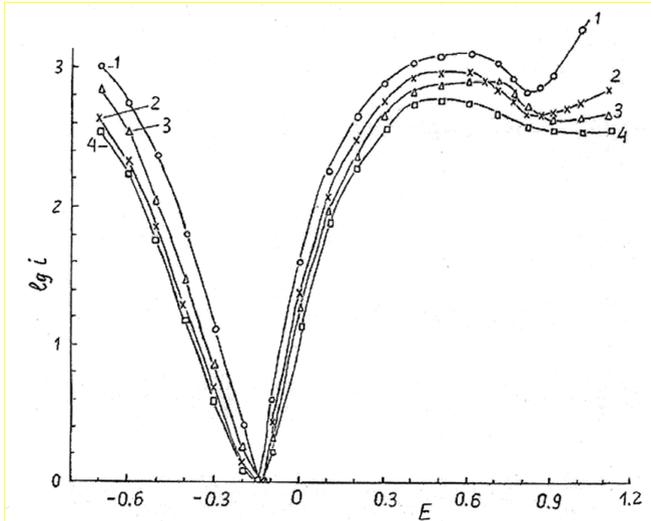


Рис. 2. Потенциостатические кривые поляризации стали 10X17H13M2T при 40 °С в 5% HCl ( $E$ , В, н.в.э.;  $\lg i$  [mA/ cm<sup>2</sup>]) без ингибитора (1) и с ингибитором: 2 – 1 г/л ЭКС + 1 г/л (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, 3 – 0,5г/л ЭКС + 0,5 г/л ЭКЕ + 1 г/л (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, 4 – 0,5 г/л ЭКЕ + 0,5 г/л ЭКО + 1 г/л КИ

Fig. 2. Potentiostatic polarization curves of steel 10X17H13M2T at 40 °C in 5% HCl ( $E$ , V, n.h.e.;  $\lg i$  [mA/ cm<sup>2</sup>]) without inhibitor (1) and with inhibitor: 2 – 1 g/l EKS + 1 g/l (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, 3 – 0,5g/l EKS + 0,5g/l EKE + 1 g/l (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, 4 – 0,5g/l EKE + 0,5g/l EKO + 1 g/l KI

При нагревании от 20 до 40 °С 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  $E = E_{\text{кор}}$  выполняется приближенно равенство

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

где  $i_M^{\leftarrow}$  – плотность тока анодного окисления стали (железа)



$i_H^{\rightarrow}$  – плотность катодного тока водородной деполаризации;  $i_{\text{кор}}$  – плотность коррозионного тока или скорость электрохимической коррозии, зависящая

от разности начальных потенциалов анодного и катодного процессов, анодной и катодной поляризуемостей, а также омического сопротивления коррозионной среды, незначительного у 5%-й соляной кислоты.

Анализ поляризационных кривых исследуемых сталей показывает, что добавка ЭКО (рис. 1, кривые 1 и 2) или ЭКЕ 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 значительному торможению катодного процесса водородной деполяризации. 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%-й HCl при 20 и 40 °C с частичной пассивацией в области потенциалов +400 ÷ 700 мВ (н.в.э.). 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 йодида калия ( $\gamma_{\text{эх}} = 2,2$ ) к ЭКС, ЭКЕ и к их смеси (рис. 3) и удовлетворительно согласуется с результатами гравиметрического определения ингибиторного эффекта (табл. 1).

Для определения скорости электрохимической коррозии  $i_{\text{кор}}$  использовали известное уравнение Стерна–Гири (Stern–Geary)

$$i_{\text{кор}} = i |b_k| \cdot b_a / [2,3 \Delta E (|b_k| + b_a)], \quad (7)$$

где  $i$  – плотность возникающего тока ( $\text{A}/\text{m}^2$ ) при изменении потенциала на малую величину  $\Delta E$  ( $\leq 10$  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. Значения  $i_{\text{кор}}$  получены экстраполяцией тафельных участков кривых до стационарного потенциала.

Теоретическое уравнение (7), используемое при условии отсутствия концентрационной поляризации и незначительности омического сопротивления коррозионной среды, применимо для исследуемых нами коррозионных процессов с водородной деполяризацией. Найденные из рис. 3 (кривые 1–4) значения  $|b_k|$  равны соответственно 11,3; 13,4; 13,6 и 13,0 мВ, а значения  $b_a$  равны 9,4; 9,8; 9,8 и 9,5 мВ соответственно в 5% HCl без ингибитора и в присутствии комбинированных ингибиторов.

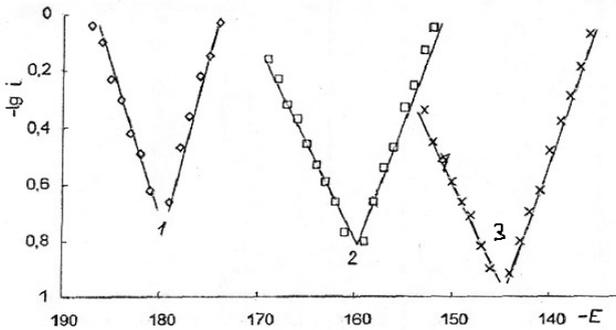


Рис. 3. Потенциостатические кривые поляризации стали 10X18H10T вблизи стационарного потенциала коррозии  $E_{кор}$  при 40 °С ( $E$ , мВ, н.в.э.  $\lg i$  [ $A \cdot m^{-2}$ ]) в 5%-й соляной кислоте без ингибитора (1) и в присутствии ингибирующих добавок: 2 – 5% HCl + 1 г/л ЭКС + 1 г/л  $(CH_2)_6N_4$ , 3 – 5% HCl + 0,5 г/л ЭКЕ + 0,5 г/л ЭКС + 1 г/л KI

Fig. 3. Potentiostatic polarization curves of 10X18H10T steel near the stationary potential of  $E_{cor}$  at 40 °C ( $E$ , mV, n.h.e.;  $\lg i$  [ $A/ m^2$ ]) in 5% hydrochloric acid without inhibitor (1) and in the presence of inhibitory additives: 2 – 5% HCl + 1 g/l EKS + 1 g/l  $(CH_2)_6N_4$ , 3 – 5% HCl + 0,5 g/l EKE + 0,5g/l EKS + 1 g/l KI

По нашим гравиметрическим данным, рост ингибирующего действия от 78% до 86% при нагревании 5%-й соляной кислоты от 20 до 50 °С и увеличение энергии активации коррозии от 17 до  $23 \pm 2$  кДж/моль соответственно в 5% HCl без ингибитора и с добавкой 3,75 г/л ЭКО свидетельствуют о химической адсорбции ЭКО на исследуемых сталях. В отличие от возможной одновременно физической (электростатической) адсорбции процесс активируемой хемосорбции усиливается при нагревании, повышая эффективность ингибирования кислотной коррозии.

Гравиметрическое исследование коррозии стали 10X17H13M2T проводили также в лабораторных условиях, моделирующих химическую очистку 5%-й соляной кислотой (3ч при 50 °С) варочного и теплообменного оборудования, добавляя органоминеральный осадок (20 г/л), снятый с верхней полусферы варочного аппарата «Камюр» Светогорского ЦБК. Растворение осадка происходило с образованием сероводорода и диоксида углерода. Композиция (3,75 г/л ЭКО + 1,25 г/л  $(CH_2)_6N_4$ ) оказала в этих условиях хорошее защитное действие 93,5% (скорость коррозии стали уменьшилась при ингибировании от 9,5 до 0,6 г/( $m^2 \cdot ч$ ),  $\gamma = 16$ ).

Химическое модифицирование водных экстрактов коры различными добавками показало, что лучшими синергистами являются йодид калия и уротропин. Согласно работе [Bayol, Kayakirilma, Erbil, 2007] эффективность ингибирования кислотной коррозии углеродистой стали уротропином увеличивалась при нагревании от 20 до 50 °С. По нашим гравиметрическим данным при коррозионном испытании стали 10X18H10T в 5%-й HCl при 60 °С отдельные добавки  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  и KI (1 г/л) к экстракту ЭКО с 2 г сухих ВЭВ в 1 литре 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 [Cooney, 1986], в 1,0–1,5 М растворах HCl гексамин протонируется на третичных атомах азота и медленно при 25 °С разлагается в основном на ингибирующие формальдегид  $\text{CH}_2\text{O}$  и аммиак  $\text{NH}_3$  по механизму мономолекулярного затухания с константой скорости  $\sim 8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , а также с увеличением энтальпии и энергии Гиббса согласно нашему термодинамическому расчету. При введении гексамина в слабокислые водные экстракты древесной коры формальдегид, образующийся при гидролизе гексамина, может реагировать с учетом данных [Feng et al., 2013] с полифенольными танинами экстрактов с образованием метиленовых мостиковых и эфирных связей, химически модифицируя ингибитор.

### *Выводы*

1. По гравиметрическим данным при одинаковом содержании 1 г/л ингибирующее действие  $Z$  водозэкстрактивных веществ (ВЭВ) древесной коры на коррозию исследованных сталей в 5%-й HCl увеличивается в ряду ЭКС < ЭКЕ < ЭКО, а также при повышении концентрации ВЭВ до 3,8 г/л и температуры от 20 до 50 °С (для 3,8 г/л ЭКО и стали 10X18H10T при 20 °С  $Z = 80\%$ , а для стали 10X17H13M2T при 50 °С  $Z = 86\%$ ).

2. При совместном присутствии катодного ингибитора ЭКС и преимущественно анодного ингибитора ЭКЕ или ЭКО взаимно усиливается торможение катодного и анодного процессов электрохимической коррозии стали 10X18H10T в 5%-й HCl при 20 и 40 °С с частичной пассивацией в области потенциалов от 400 до 700 мВ (н.в.э.).

3. Добавки  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  и KI (1 г/л) к экстракту ЭКО с 2 г сухих ВЭВ в 1 литре уменьшают скорость коррозии стали 10X18H10T в 5%-й HCl при 60 °С соответственно в 6 и 23 раза. В условиях, моделирующих очистку 5%-й HCl варочного и теплообменного оборудования с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ,

ингибиторная композиция (3,75 г/л ЭКО + 1,25 г/л  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ) оказывает защитное действие 93,5% на сталь 10X17H13M2T.

4. Наиболее эффективным по гравиметрическим и электрохимическим данным является комбинированный ингибитор (0,5 г/л ЭКЕ + 0,5 г/л ЭКО + 1 г/л KI. Эта добавка к раствору 5%-й HCl значительно смещает стационарный потенциал коррозии исследованных сталей при 20 и 40 °С в положительном направлении, а потенциал начала пассивации молибденсодержащей стали 10X17H13M2T – в отрицательном направлении на 100 мВ при 40 °С.

*Конфликт интересов.* Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

### Библиографический список

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 Bulletin . 2021. Т. 25. № 3. С. 142–151. URL: <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2021-3-142-151>

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 растительного сырья. 2020. № 1. С. 373–380. URL: <https://doi.org/10.14258/jcprgm.2020014442>

Школьников Е.В., Ананьева Г.Ф. Ингибирование кислотной коррозии сталей водорастворимыми веществами еловой коры // Известия Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии. 1997. Вып. 163. С. 81–87.

Школьников Е.В., Ананьева Г.Ф. Ускоренное определение склонности аустенитных сталей к питтинговой коррозии // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 71. № 7. С. 1134–1137.

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.

Школьников Е.В., Ананьева Г.Ф. Кинетика выделения водорастворимых веществ из коры ели и сосны при водно-щелочной обработке // ИВУЗ. Лесной журнал. 2001. № 2. С. 95–100.

Школьников Е.В., Смирнов В.Д., Ананьева Г.Ф. Контроль и ингибирование коррозии сталей в кислых сероводородсодержащих средах // Мониторинг нефтегазовых сооружений в условиях коррозии: матер. Междунар. совещания, Суздаль, 29–30 сентября 1993 г. М., 1993. С. 32–34.

Bayol E., Kayakırmaz K., Erbil M. The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel // Materials Chemistry and Physics. 2007. Vol. 104. P. 74–82. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.073>

Cooney P.A. Mechanistic studies of the decomposition reactions of hexamine and some acetylated and nitrated derivatives. Durham theses, Durham University. 1986. 248 p. Available at Durham E-Theses (дата обращения: 07.09.2023).

Feng S., Cheng S., Yuan Z., Leitch M., Xu C. Valorization of bark for chemicals and materials: A review// *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. Vol. 26. P. 560–578. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.024>

Shkol'nikov E.V. Chemical processing and comprehensive utilization of tree bark. Abstracts Intern. confer. «Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Medicine». Saint Petersburg, Russia: VVM Publishing Ltd., 2017. P. 152–153.

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 Communications*. 2022. Vol. 5. P. 25–38. URL: <https://doi.org/10.1016/j.corcom.2022.03.002>

### References

Bayol E., Kayakırlmaz K., Erbil M. The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, vol. 104, pp. 74–82. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.073>.

Cooney P.A. Mechanistic studies of the decomposition reactions of hexamine and some acetylated and nitrated derivatives, Durham theses, Durham University. 1986. 248 p. Available at Durham E-Theses (accessed September 07, 2023).

Feng S., Cheng S., Yuan Z., Leitch M., Xu C. Valorization of bark for chemicals and materials: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, vol. 26, pp. 560–578. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.024>

Oliferenko G.L., Ivankin A.N., Ustyugov A.V., Zarubina A.N. Problema korrozii tekhnologicheskogo oborudovaniya na predpriyatiyakh po khimicheskoy pererabotke drevesiny [The corrosion problem of technological equipment at chemical wood processing enterprises]. *Forestry Bulletin*. 2021. vol. 25, no. 3, pp. 142–151. URL: <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2021-3-142-151>.

Soboleva S.V., Voronin V.M., Etyakova O.A. Soderzhaniye biologicheskii aktivnykh veshchestv vodno-etanol'nykh ekstraktov iz kory osiny i izucheniye ikh rostreguliruyushchey aktivnosti [The content of biologically active substances of water-ethanol extracts from aspen bark and the study of their growth-regulating activity]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2020, №1, pp. 373–380. URL: <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020014442>

Shkol'nikov E.V., Anan'eva G.F. Ingibirovaniye kislotnoy korrozii staley vodorastvori-mymi veshchestvami elovoy kory [Inhibition of acid corrosion of steels by water-soluble substances of spruce bark]. *Izvestia Sankt-Peterburgskoy Lesotekhnicheskoy Akademii*, 1997, iss. 163, pp. 81–87. (In Russ.)

Shkol'nikov E.V., Anan'eva G.F. Uskorennoye opredeleniye sklonnosti austenitnykh staley k pittingovoy korrozii. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 1998, vol. 71, no. 7, pp. 1134–1137. (In Russ.)

Shkol'nikov E.V., Anan'eva G.F. Ingibirovaniye korrozii varochnogo i teploobnennogo oborudovaniya pri ochistke solyanoy kislotoy [Inhibition of corrosion

of cooking and heat exchange equipment during cleaning with hydrochloric acid]. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 1999, no. 7–8, pp. 38–40. (In Russ.)

*Shkol'nikov E.V., Anan'eva G.F.* Kinetika vydeleniya vodorastvorimykh veshchestv iz kory yeli i sosny pri vodno-shchelochnoy obrabotke [Kinetics of the release of water-soluble substances from the spruce and pine bark during water-alkaline treatment]. *IVUZ. Lesnoy zhurnal*, 2001, no. 2, pp. 95–100. (In Russ.)

*Shkol'nikov E.V., Smirnov V.D., Anan'eva G.F.* Kontrol' i ingibirovaniye korrozii staley v kislykh serovodorodsoderzhashchikh sredakh [Control and inhibition of steels corrosion in acidic hydrogen sulfide-containing media]. *Monitoring neftegazovykh sooruzheniy v usloviyakh korrozii: materialy Mezhdunar. Soveshch, Suzdal'*. 29–30 sentyabrya 1993 g. M., 1993, pp. 32–34. (In Russ.)

*Shkol'nikov E.V.* Chemical processing and comprehensive utilization of tree bark. Abstracts of Intern. confer. «Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Medicine». Saint-Petersburg, Russia: VVM Publishing Ltd, 2017, pp. 152–153.

*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 Communications*, 2022, vol. 5, pp. 25–38. URL: <https://doi.org/10.1016/j.corcom.2022.03.002>.

*Материал поступил в редакцию 27.09.2023*

---

**Школьников Е.В.** Влияние водных экстрактов древесной коры на кислотную коррозию аустенитных сталей 10X18H10T и 10X17H13M2T // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2024. Вып. 249. С. 321–334. DOI: 10.21266/2079-4304.2024.249.321-334

Механизм ингибирования коррозии аустенитных сталей 10X18H10T и 10X17H13M2T в сильных кислотах, а также возможность увеличения антикоррозийного действия экстрактов коры изменением породного состава древесной коры, минеральными и органическими добавками 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 сталей 10X18H10T и 10X17H13M2T в 5%-й соляной кислоте. Эта кислота применяется с добавкой ингибитора для промывки и химической очистки варочного и теплообменного оборудования. Получены и анализируются новые данные по кинетике кислотной коррозии исследованных сталей, необходимые для определения механизма ингибирования водозэкстрактивными веществами древесной коры. Показано, что при одинаковом содержании 1 г/л ингибирующее действие водозэкстрактивных веществ (ВЭВ) древесной коры на кислотную коррозию сталей увеличивается в ряду ЭКС < ЭКЕ

< ЭКО, при повышении концентрации ВЭВ до 3,8 г/л и температуры от 20 до 50 °С, при смешении экстрактов коры разных видов и еще сильнее при введении в экстракты синергистов гексаметилентетрамина или йодида калия.

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

**Shkol'nikov E.V.** The effect of tree bark aqueous extracts on acid corrosion of austenitic steels 10X18N10T and 10X17N13M2T. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehniceskoy Akademii*, 2024, iss. 249, pp. 321–334 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2024.249.321-334

The mechanism of corrosion inhibition of austenitic steels 10X18N10T and 10X17N13M2T in strong acids, as well as the possibility of increasing the anti-corrosive effect of bark extracts by changing the species composition of tree bark, mineral and organic additives have not been sufficiently studied. The aim of the work is a gravimetric and electrochemical study of the effect of temperature and inhibitory compositions based on aqueous extracts of aspen (EKO), spruce (EKE) and pine (EKS) bark on the rate and mechanism of 10X18N10T and 10X17N13M2T steels corrosion in 5% hydrochloric acid. This acid is used with the addition of an inhibitor for washing and chemical cleaning of cooking and heat exchange equipment. New data on the kinetics of acid corrosion of the studied steels are obtained and analyzed, which are necessary to determine the mechanism of inhibition by water-extractive substances of tree bark. It is shown that with the same content of 1 g / l the inhibitory effect of wood bark water-extractive substances on steels acid corrosion increases in a number of EKS <EKE< EKO, with an increase in the concentration of extractive substances to 3,8 g / l and a temperature from 20 to 50 °C, when mixing bark extracts of different types and even stronger when introducing synergists hexamethylenetetramine or potassium iodide into the extracts.

Key words: inhibition of acid corrosion, austenitic steels, aqueous extracts of tree bark.

---

**ШКОЛЬНИКОВ Евгений Васильевич** – профессор кафедры «Химия» Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета, доктор химических наук, профессор. ORCID: 0000-0002-0199-1200. SPIN-код: 2269-3782. Researcher: G-8108-2016. Scopus Author ID: Scopus 7003735499.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: eshkolnikov@yandex.ru

**SHKO'NIKOV Evgeny V.** – DSc (Chemical), Professor, St.Petersburg State Forest University. ORCID: 0000-0002-0199-1200. SPIN-code: 2269-3782. Researcher ID: G-8108-2016, Scopus Author ID: Scopus 7003735499.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: eshkolnikov@yandex.ru