

УДК 620.197.3

**ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ  
РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ НА  
КОРРОЗИЮ СТАЛИ В СОЛЯНОЙ  
КИСЛОТЕ***Мишуров<sup>1</sup> В. И., Фоменко<sup>1</sup> К. Р.,  
Кашпарова<sup>2</sup> В. П., Клущин<sup>2</sup> В. А.*<sup>1</sup>Донской государственной технической  
университет, Ростов-на-Дону, Российская  
Федерация<sup>2</sup>Южно-Российский государственный  
политехнический университет (НПИ)  
им. М.И. Платова, г. Новочеркасск, Российская  
Федерация[vimishurov@gmail.com](mailto:vimishurov@gmail.com)

Побочные продукты конверсии растительной биомассы (многокомпонентная смола) были исследованы в качестве ингибиторов коррозии низкоуглеродистой стали в соляной кислоте при температурах 25–90 °С в сравнении с целевыми продуктами процесса (5-гидроксиметилфурфурол, 2,5-диформилфуран). Все добавки проявляют средние защитные эффекты, снижающиеся с ростом температуры. Определено влияние добавок на частные реакции коррозионного процесса. Установлен механизм действия ингибиторов.

**Ключевые слова:** коррозия, низкоуглеродистая сталь, ингибитор, конверсия биомассы, фурановые производные

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

В последнее время активно разрабатываются методы переработки растительной биомассы в фурановые производные с целью их дальнейшего использования в химической промышленности [3]. В частности, представлены эффективные одnoreакторные способы получения 5-гидроксиметилфурфуrolа (HMF) и 2,5-диформилфурана (DFF) [4–6]. Однако процесс сопровождается образованием побочных продуктов, представляющих собой сложную смесь карбоновых кислот, фурфурола, димера HMF, гуминовых соединения и т.д. [7, 8]. Продукты являются трудно перерабатываемым 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 является изучение влияния побочных продуктов конверсии растительной биомассы на кислотную коррозию низкоуглеродистой стали в сравнении с

UDC 620.197.3

**EFFECT OF PLANT BIOMASS  
CONVERSION PRODUCTS ON STEEL  
CORROSION IN HYDROCHLORIC ACID***Mishurov<sup>1</sup> V. I., Fomenko<sup>1</sup> K. R.,  
Kashparova<sup>2</sup> V. P., Klushin<sup>2</sup> V. A.*<sup>1</sup>Don State Technical University, Rostov-on-Don,  
Russian Federation<sup>2</sup>Platov South-Russian State Polytechnic University  
(NPI), Novocherkassk, Russian Federation[vimishurov@gmail.com](mailto:vimishurov@gmail.com)

By-products of plant biomass conversion (a multicomponent resin) were investigated in comparison with the targeted products of the process (5-hydroxymethylfurfural, 2,5-diformylfuran) as corrosion inhibitors of low carbon steel in hydrochloric acid at temperatures of 25-90 °C. All additives exhibit moderate protective effects, decreasing with increasing temperature. The influence of additives on particular reactions of the corrosion process has been determined. The mechanism of action of inhibitors is established.

**Keywords:** corrosion, low-carbon steel, inhibitor, biomass conversion, furan derivatives.

действием целевых продуктов (HMF и DFF), а также определение механизма их защитного действия.

**Методика эксперимента.** Объектами исследования являются низкоуглеродистая сталь (Ст-3), 5-гидроксиметилфурфурол (HMF), 2,5-диформилфуран (DFF), гуминоподобные вещества (смола) — перерабатываемый остаток после конверсии биомассы в фурановые производные.

Гравиметрические испытания проводились на низкоуглеродистой стали (Ст-3) с площадью образцов 5 см<sup>2</sup>. Предварительно все образцы обезжиривались спиртом, промывались дистиллированной водой и высушивались фильтровальной бумагой. После взвешивания образцы помещали в чистый раствор 15 % соляной кислоты и с добавкой ингибитора. Концентрация добавок составляла от 0,3 до 0,7 г/л. 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  $\Delta m$  — потеря массы образцов (г),  $t$  — продолжительность эксперимента (ч),  $S$  — площадь образцов (м<sup>2</sup>).

Эффективность добавок оценивали коэффициентом торможения  $\gamma$  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 коррозионные испытания проводили при варьируемой температуре ( $T$ ) от 25°C до 90°C. Из температурно-кинетических зависимостей рассчитывали значение эффективной энергии активации по формуле:

$$W = -2,3Rt\alpha,$$

где  $t\alpha$  — угловой коэффициент зависимости  $\lg j - 1/T$ .

Электрохимические измерения проведены на потенциостате-гальваностате Elns P8-nano в трехэлектродной ячейке. В качестве вспомогательного электрода выступала платина, электрод сравнения — насыщенный хлорид-серебряный (ХСЭ). Измерения выполнялись в режиме линейной развертки потенциала от -0,60 до -0,25 В со скоростью 2 мВ/с. Потенциалы в работе приведены относительно ХСЭ.

**Результаты и обсуждение.** По литературным данным [7, 8] компоненты смолы представляются структурно развитыми непредельными циклическими кислородсодержащими соединениями, которые могут обладать адсорбционной активностью на поверхности корродирующего металла.

По результатам гравиметрических измерений все предложенные добавки обладают заметным защитным эффектом (таблица 1).

Таблица 1

Зависимость коэффициента торможения и степени защиты Ст-3 от концентрации добавок

С, г/л	Смола		HMF		DFF	
	$\gamma$	Z, %	$\gamma$	Z, %	$\gamma$	Z, %
0,3	1,92	47,9	1,87	46,6	2,44	59,0
0,5	2,32	56,8	1,81	44,8	2,35	57,4
0,4	2,72	63,3	2,15	53,4	2,35	57,4
0,7	3,67	72,8	2,32	60,7	2,54	67,9

С ростом концентрации наблюдается увеличение ингибиторной способности. В случае гуминов и НМФ влияние концентрации добавки в условиях комнатной температуры наиболее заметно.

Снижение скорости коррозии стали в кислой среде при добавлении ингибиторов в основном связано с эффектом блокировки поверхности, изменением эффективной энергии активации процесса и строения двойного электрического слоя. Зависимость коэффициентов торможения от концентрации смолы линеаризуется в координатах  $\lg\gamma - \lg C$ , что указывает на значительный вклад блокирующего эффекта в их действие. В случае НМФ и DFF линейность зависимости не наблюдается, хотя эффективность добавки с ростом концентрации преимущественно увеличивается.

Увеличение температуры обычно оказывает заметное влияния на скорость процесса и эффективность ингибиторов коррозии. Результаты гравиметрических испытаний при повышенных температурах приведены на рис. 1.

В случае добавки смолы и НМФ с ростом температуры происходит спад степени защиты. При температурах более  $75^{\circ}\text{C}$  степень защиты практически не изменяется либо уменьшается, но в существенно меньшей степени, чем при более низких температурах. Это может быть объяснено увеличением степени химической адсорбции соединений при высоких значениях температуры.

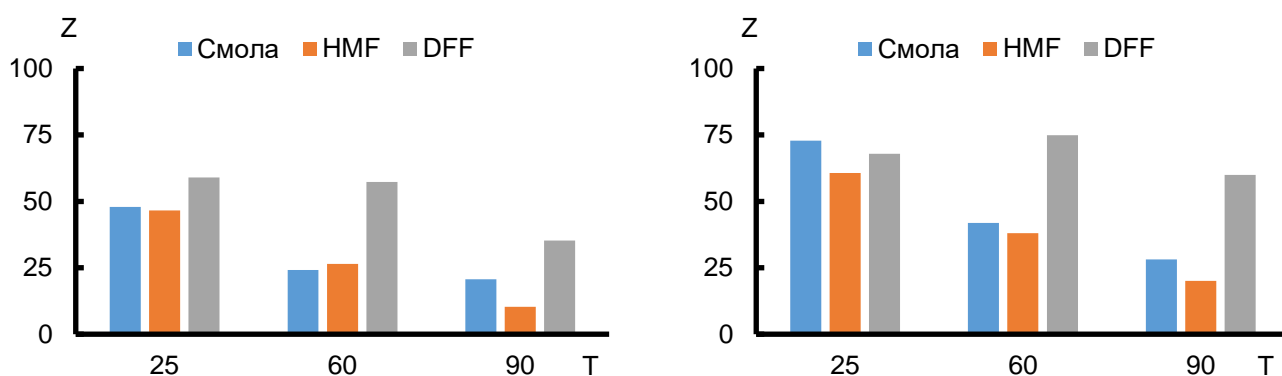


Рис. 1. Зависимость степени защиты добавок Z (%) от температуры T(°C) при концентрации 0,3 г/л (слева) и 0,7 г/л (справа)

Добавка 2,5-диформилфурана иначе влияет на процесс коррозии. При экспозиции стальных образцов в растворах, содержащих DFF, на их поверхности образуется полимерная пленка коричневого цвета. С ростом температуры процесс полимеризации облегчается и защитный эффект добавки увеличивается. Однако, фрагменты пленки образуется, по всей видимости, неравномерно по поверхности стали. Часть поверхности остается свободной для протекания коррозионных процессов, при температурах выше  $50^{\circ}\text{C}$  наблюдается спад ингибирующего эффекта. В результате этого температурные зависимости характеризуются наличием максимума.

Температурные зависимости скорости коррозии хорошо линеаризуется 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 69 кДж/моль. В присутствии смолы и НМФ эффективная энергия активации выше и увеличивается с ростом концентрации добавки. Это свидетельствует об эффективной хемосорбции молекул на поверхности стали и кинетическом контроле коррозионного процесса. В присутствии DFF эффективная энергия активации также превышает значения, полученные в чистой кислоте.

Однако с ростом концентрации она уменьшается, что вероятно связано с облегчением полимеризации адсорбированных молекул вещества и частичной смене характера контроля.

Для установления действия добавок на частные электродные реакции были сняты поляризационные кривые стали в чистой кислоте и в присутствии 0,7г/л добавок (таблица 2).

Таблица 2

Потенциалы коррозии и ингибирующий эффект добавок, определенные из поляризационных кривых

Вещество	$E_{кор}$ , В	$\gamma$ при -Е, В	
		0,4	0,5
без добавок	-424	-	-
Смола	-425	2,88	6,17
HMF	-429	1,55	3,95
DFE	-431	3,16	7,58

Потенциал коррозии в присутствии добавок практически не изменяется или незначительно смещается в катодную область, что свидетельствует о смешанном характере влияния ингибитора на поляризационные кривые. В то же время коэффициент торможения катодного процесса в 2–3 раза больше, что указывает на преобладание катодных механизмов торможения коррозии.

#### Выводы

1. Исследованные вещества (многокомпонентная смола, 5-гидроксиметилфурфурол и 2,5-диформилфуран) оказывают ингибирующее действие на кислотную коррозию стали марки Ст-3 в солянокислой среде. С ростом концентрации эффект усиливается, однако, в соответствии со шкалой эффективности, добавки являются посредственными, а с ростом температуры неэффективными ингибиторами.

2. Защитное действие смолы и 5-гидроксиметилфурфурол связано с эффективной хемосорбцией молекул, изменяющей кинетику коррозионных процессов.

3. 2,5-диформилфуран также эффективно адсорбируется на стали, однако с ростом концентрации и температуры облегчается его полимеризация, в результате чего влияние добавки на кинетику коррозионного процесса снижается.

4. Вещества являются ингибиторами смешанного или слабовыраженного катодного типа. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 16-13-10 444).

#### Библиографический список

1. Белоусова, Н. А. Изучение влияния поэтапных отходов производства поливинилпирролидона на кислотную коррозию ряда металлов / Н. А. Белоусова [и др.] // Коррозия: материалы, защита. — 2015. — № 8. — С. 13–17

2. Хайдаров, Г. Р. Ингибитор коррозии нефтепромысловых сред на основе азотсодержащих соединений и отходов хлорорганического производства / Г. Р. Хайдаров [и др.] // Нефтегазовое дело. — 2015. — Т. 13. — № 4. — С. 163–168.

3. Чернышев, В. М. Конверсия растительной биомассы в фурановые производные и устойчивый доступ (sustainable access) к новому поколению полимеров, функциональных материалов и топлив / В. М. Чернышев, О. А. Кравченко, В. П. Анаников // Успехи химии. — 2017. — Т. 86. — №3. — С. 357–387.

4. Liu B. One-pot conversion of carbohydrates into furan derivatives via furfural and 5-hydroxymethylfurfural as intermediates / B. Liu, Z. Zhang // *ChemSusChem*. — 2016. — V. 9. — N. 16. — P. 2015-2036.
5. Кашпарова, В. П. Однореакторный метод получения 2,5-диформилфурана — перспективного синтона органических материалов при конверсии биомассы / В. П. Кашпарова [и др.] // *Известия академии наук. Серия химическая*. — 2015. — № 5. — С. 1069–1073.
6. Клушин, В. А. Технологические основы переработки фруктозы в соединение-платформу — 5-гидроксиметилфурфурол высокой чистоты / В. А. Клушин [и др.] // *Журнал органической химии*. — 2016. — Т. 52. — № 6. — С. 783–787.
7. Dutta S. Advances in biomass transformation to 5-hydroxymethylfurfural and mechanistic aspects / S. Dutta, S. De, B. Saha // *Biomass and Bioenergy*. — 2013. — Vol. 55. — P. 355–369.
8. Van Putten R.-J. Hydroxymethylfurfural, a versatile chemical made from renewable resources / R.-J. van Putten, J.C. van der Waal, E. de Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, J.G. de Vries. // *Chemical Reviews*. — 2013. — V. 113. — N. 3. — P. 1499-1597.
9. Кашпаров, И. И. Композиционные материалы на основе отходов сельского хозяйства, производства 5-гидроксиметилфурфурола и полиэтилена / И. И. Кашпаров [и др.] // *Альтернативная энергетика и экология*. — 2017. — № 19–21. — С. 116–125.
10. Machnikova E. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid by furan derivatives / E. Mechnikova, Kenton H. Whitmire, N. Hackerman // *Electrochimica Acta*. — 2008. — Vol. 53. — N. 20. — P. 6024-6032.
11. Khaled K.F. Understanding corrosion inhibition of mild steel in acid medium by some furan derivatives: a comprehensive overview / K.F. Khaled // *Journal of Electrochemical Society*. — 2010. — V.157. — N. 3. — P. C116-C124.