

УДК 620.197.3

## ІНГІБІТОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЛЮКОЗИ ТА СЕГНЕТОВОЇ СОЛІ В 5%-ИХ РОЗЧИНАХ ХЛОРИДНОЇ ТА ЛИМОННОЇ КИСЛОТ

З. В. СЛОБОДЯН, М. Б. ТИМУСЬ, Л. А. МАГЛАТЮК, Р. Б. КУПОВИЧ

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів*

Обґрунтовано необхідність застосування екобезпечних речовин як інгібіторів для кислотного очищення теплообмінного обладнання від солевідкладень та продуктів корозії. Показано, що речовини природного походження – глюкоза та сегнетова сіль – за концентрацій 2; 5 та 9 г/л задовільно захищають від корозії сталь 20 у 5%-их розчинах хлоридної та лимонної кислот. У хлоридній кислоті композиція глюкоза + сегнетова сіль за співвідношення 1:1 не виявляє синергічних властивостей, а в лимонній – спостерігаємо синергічне підсилення захисної дії. Електрохімічними дослідженнями показано, що сегнетова сіль та глюкоза сповільнюють швидкість обох електродних реакцій, тобто мають властивості інгібіторів змішаної дії. Показники гальмування швидкості корозії, розраховані з електрохімічних та гравіметричних даних, узгоджуються задовільно.

**Ключові слова:** *теплообмінне обладнання, еко-інгібітор, глюкоза, сегнетова сіль, швидкість корозії, потенціал, струм, синергізм.*

The necessity of the use of eco-friendly substances as the inhibitors of acid cleaning of heat exchange equipments from salt scale and corrosion products was substantiated. It is shown that substances of natural origin: glucose and seignette salt of 2; 5 and 9 g/l concentrations protect 20 steel against corrosion in 5% hydrochloric and citric acids solutions. Composition glucose + seignette salt in 1:1 ratio does not demonstrate synergetic properties in hydrochloric acid and shows the synergetic intensification of protective action in lemon acid. Electrochemical researches show that glucose and seignette salt retard the rate of two electrodes reactions and are the inhibitors of mixed action. Indicators of corrosion rate retarding, determined from gravimetric and electrochemical data, agree well.

**Keywords:** *heat exchange equipment, eco-inhibitor, glucose, seignette salt, corrosion rate, potential, current, synergism.*

**Вступ.** Надійне функціонування теплообмінного обладнання навіть за якісної водопідготовки вимагає регулярного очищення внутрішніх поверхонь агрегатів від солевідкладень та продуктів корозії. Одним із найпоширеніших способів зняття осадів є кислотно-інгібіторне промивання. Однак важливою умовою застосування такої технології є екобезпечність реагентів. Тому під час вибору кислот та інгібіторів необхідно враховувати не лише їх ефективність, але й токсичність.

Найпоширенішою практикою в таких випадках є використання 5...10% розчинів хлоридної, лимонної, оцтової кислот або їх сумішей [1]. Ці кислоти за вказаних концентрацій не мають шкідливої дії на людей та довкілля, легко утилізуються і вони не забруднюють навколишнє середовище. Сучасна тенденція проти-корозійного захисту в цих кислотах полягає у застосуванні т. зв. “зелених” інгібіторів – продуктів перероблення рослинної сировини: алкалоїдів, танінів, олій, полісахаридів тощо [2–8].

Такі інгібітори виготовляють з відновлювальної сировини, вони дешеві, нетоксичні, швидко біодеградують. Слід відзначити, що забезпечення задовільного

захисту “зеленими” інгібіторами досягають за значно вищих концентрацій, ніж промисловими ХОСП-10, ХОД, И-1-В та ін. Посилюють захисні властивості еко-інгібіторів створенням синергічних композицій [9]. Тому пошук нетоксичних недорогих синергістів є актуальним і перспективним завданням. Проаналізувавши літературні дані, звернули увагу на такі поширені природні сполуки, як глюкоза (пентагідроксигексанал) та сегнетова сіль (калію-натрію тартрат тетрагідрату) [10]. Сегнетова сіль є інгібітором корозії заліза та його сплавів у 0,3N розчині НС1 зі ступенем захисту 42%. Глюкоза теж проявляє певні інгібіторні властивості у 10% НС1. Слід зазначити, що ці результати отримані за різних концентрацій як інгібіторів, так і корозивних середовищ, що значно утруднює порівняння їх реальних захисних властивостей та цілеспрямований вибір складу інгібованих кислотних розчинів.

Мета роботи – дослідити протикорозійні властивості сполук природного походження (глюкози та сегнетової солі) стосовно сталі 20 у 5%-их розчинах хлоридної та лимонної кислот.

**Матеріали та методика.** Оцінювали протикорозійні властивості глюкози та сегнетової солі гравіметричним методом на дискових зразках зі сталі 20 у стані постачання за температури 25°C. Корозивним середовищем слугували 5%-ні розчини хлоридної та лимонної кислот (х.ч.). Концентрації глюкози та сегнетової солі становили 2; 5 та 9 g/l, в композиції співвідношення компонентів 1:1, а сумарна концентрація – 2; 5 та 9 g/l. Тривалість випроб – 2 h.

Швидкість корозії  $K_m$  (g/cm<sup>2</sup>·h) розраховували за формулою

$$K_m = (m_1 - m_2) / S \cdot \tau, \quad (1)$$

де  $m_1$  – початкова маса зразка, g;  $m_2$  – маса зразка після експозиції в корозивному середовищі та усунення продуктів корозії, g;  $S$  – загальна площа зразка, cm<sup>2</sup>;  $\tau$  – тривалість його експозиції в корозивному середовищі, h.

Ступінь захисту ( $Z$ ) розраховували за формулою

$$Z = (K_m - K_{inh} / K_m) \cdot 100\%, \quad (2)$$

де  $K_{inh}$  – швидкість корозії в інгібованому середовищі, g/(cm<sup>2</sup>·h).

Ефективність інгібіторного захисту оцінювали, розраховуючи показник гальмування швидкості корозії  $\gamma$ :

$$\gamma = K_m / K_{inh}. \quad (3)$$

Механізм захисної дії інгібітора досліджували на потенціостаті IPC-Pro з програмним забезпеченням. Робочим електродом слугував циліндричний зразок зі сталі 20, запресований у фторопласт, електродом порівняння – насичений хлоридсрібний, допоміжним – платиновий. Розгортка потенціалу становила 1 mV/s. Стаціонарний потенціал сталі  $E_{st}$  визначали через 15...20 min після досягнення стабільного значення. Струм корозії, константи Тафеля визначали з поляризаційних кривих графоаналітичним методом.

**Результати та їх обговорення. Випробування у 5%-ій хлоридній кислоті.**

За всіх досліджених концентрацій глюкози, сегнетової солі та їх сумішей ефективність захисту  $Z$  сталі 20 у хлоридній кислоті є на рівні 17...18% (табл. 1), а показник гальмування швидкості корозії  $\gamma$  становить лише 1,2. Зауважено, що найнижчу захисну ефективність цих сполук спостерігали за їх концентрації 5 g/l. Ефективність композиції за цієї ж концентрації дещо вища, однак взаємний синергічний вплив компонентів незначний.

Стаціонарний потенціал на сталі 20 встановлюється в 5%-ій соляній кислоті плавно впродовж 15...20 min. Залежно від концентрації глюкози по-різному впливає як на встановлення  $E_{st}$ , так і на його кінцеві значення (рис. 1a (I); табл. 2). За 2 g/l глюкози стаціонарний потенціал зміщується в бік від’ємніших значень на 9...10 mV; за 5 g/l в часовому діапазоні 200...800 s спочатку потенціал прямує до

значень  $-495$  mV, але в подальшому знову стає негативнішим, наближаючись до значень  $-515$  mV. За концентрації глюкози  $9$  g/l значення  $E_{st}$  майже зрівнюється зі значенням  $E_{st}$  в неінгібованій кислоті.

**Таблиця 1. Вплив глюкози та сегнетової солі на швидкість корозії сталі 20 ( $K_m$ ) у 5% розчині хлоридної кислоти ( $\tau - 2$  h;  $t - 25^\circ\text{C}$ )**

Середовище	Концентрація інгібітора, g/l	$K_m \cdot 10^{-4}$ , g/cm <sup>2</sup> ·h	Ступінь захисту Z, %	Показник гальмування $\gamma$
HCl	–	27,8	–	–
HCl+сегнетова сіль	2	26,4	5,0	1,1
	5	27,1	2,5	1,0
	9	22,8	18,1	1,2
HCl+глюкоза	2	24,1	13,3	1,2
	5	25,6	7,9	1,1
	9	22,7	18,1	1,2
HCl+сегнетова сіль+глюкоза (1:1)	2	25,9	6,8	1,1
	5	22,9	17,6	1,2
	9	24,8	11,0	1,1

Поляризаційні криві в інгібованих розчинах 5% HCl з різним вмістом глюкози мало різняться між собою, нахили анодних та катодних кривих в околі потенціалу корозії подібні. При цьому максимальне збільшення констант Тафеля  $b_k$  та  $b_a$  порівняно з відповідними константами в 5%-ій хлоридній кислоті становить в середньому  $\sim 30$  mV (рис. 1a (II); табл. 2).

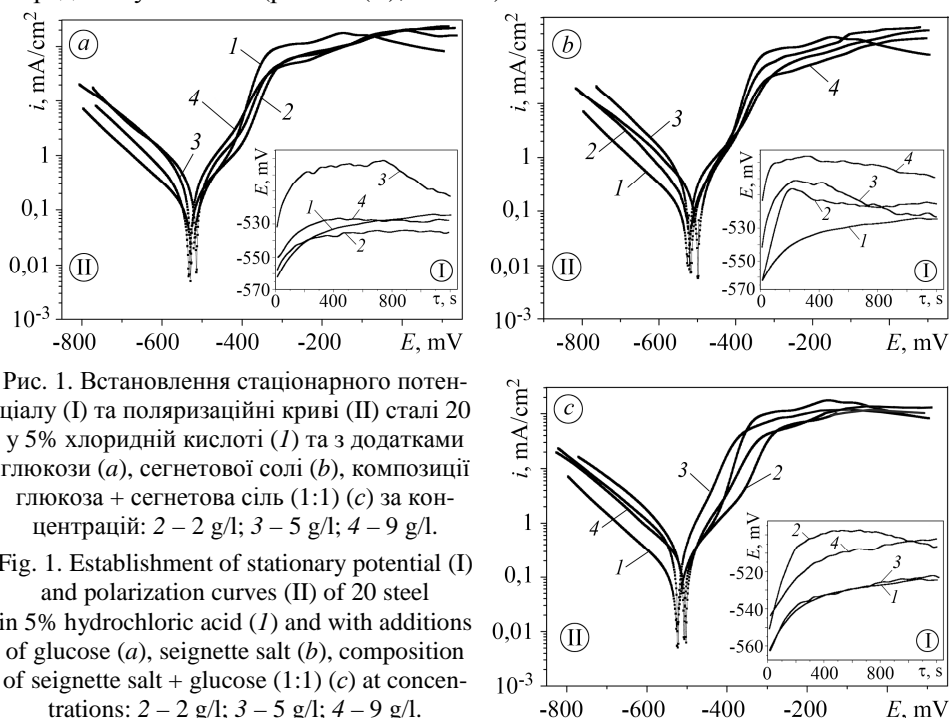


Рис. 1. Встановлення стаціонарного потенціалу (I) та поляризаційні криві (II) сталі 20 у 5% хлоридній кислоті (I) та з додатками глюкози (a), сегнетової солі (b), композиції глюкоза + сегнетова сіль (1:1) (c) за концентрацій: 2 – 2 g/l; 3 – 5 g/l; 4 – 9 g/l.

Таким чином, глюкоза, впливаючи на обидві електродні реакції, є інгібітором змішаної дії. При цьому найбільше зниження густини струму корозії спостерігали за її концентрації  $9$  g/l з показником гальмування  $2,0$ , що задовільно узгоджується зі значеннями, розрахованими з гравіметричних випроб.

Сегнетова сіль спочатку відчутно ушляхетнює стаціонарний потенціал сталі 20 у 5% HCl, сягаючи максимуму зміщення через  $\sim 200$  s. Далі значення знову зсу-

ваються в негативний бік, стабілізуючись через 20 min. Найменш від'ємні – за концентрації сегнетової солі 9 g/l. За концентрації 5 g/l інгібітора  $E_{st}$  практично зрівнюється зі  $E_{st}$  в соляній кислоті (рис. 1b (I)). Нахил поляризаційних кривих в околі потенціалу корозії під впливом сегнетової солі дещо зростає, про що свідчать значення констант Тафеля. Найнижчу густину струму корозії спостерігали за концентрації солі 9 g/l (рис. 1b (II); табл. 2).

**Таблиця 2. Електрохімічні характеристики сталі 20 у 5%-ій хлоридній кислоті з додатками сегнетової солі, глюкози та композиції на їх основі (1:1)**

Середовище	Концентрація, g/l	$-E_{st}$ , mV	$i_{corr}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$\gamma$	Константи Тафеля	
					$b_a$	$b_k$
					mV	
НС1		524	$10^{-2}$	–	45	45
НС1+глюкоза	2	533	$6 \cdot 10^{-3}$	1,7	65	60
	5	513	$7 \cdot 10^{-3}$	1,4	55	45
	9	528	$5 \cdot 10^{-3}$	2,0	75	70
НС1+сегнетова сіль	2	515	$7 \cdot 10^{-3}$	1,4	52	50
	5	523	$8 \cdot 10^{-3}$	1,3	60	58
	9	499	$6 \cdot 10^{-3}$	1,7	70	60
НС1 + композиція (1:1)	2	506	$7 \cdot 10^{-3}$	1,4	58	50
	5	522	$5 \cdot 10^{-3}$	2,0	60	55
	9	502	$6 \cdot 10^{-3}$	1,7	58	50

Композиція глюкоза + сегнетова сіль (1:1) найбільше впливає на електрохімічні характеристики сталі 20 у хлоридній кислоті саме за концентрації 9 g/l (рис. 1c). Аналіз електрохімічних даних показує, що незважаючи на ушляхетнення потенціалу, густини струмів корозії в присутності композиції вищі, ніж за окремих компонентів.

**Випробування в лимонній кислоті.** Лимонна кислота (2 гідрокси-1,2,3 пропантрикарбонова) містить три карбоксильні групи і дисоціює за трьома стадіями. Константи дисоціації становлять  $10^{-4}$ ;  $10^{-5}$ ;  $10^{-7}$  проти  $10^7$  для хлоридної кислоти. Відповідно швидкість корозії сталі 20 у 5%-ій лимонній кислоті в 5 разів нижча, ніж у хлоридній (табл. 1; 3). Глюкоза, сегнетова сіль та їх композиції за досліджених концентрацій виявилися у лимонній кислоті ефективнішими, ніж у НС1. Так, сегнетова сіль (5 і 9 g/l) захищає сталь 20 на 46...47% з  $\gamma = 1,8...1,9$ . Глюкоза за цих же концентрацій має дещо нижчий ступінь захисту 22...36% і показник  $\gamma = 1,3...1,6$ . Композиції глюкоза + сегнетова сіль за концентрацій 5 і 9 g/l завдяки синергізму компонентів виявилися ефективнішими, ніж індивідуальні речовини (табл. 3).

Характер встановлення стаціонарного потенціалу  $E_{st}$  на сталі 20 в лимонній кислоті та з додатками глюкози, сегнетової солі і композиції відрізняється від аналогічного у хлоридній кислоті. Первинно спостерігали різкий зсув  $E_{st}$  в бік від'ємніших значень і через 100 s починається його ушляхетнення. Компромісні значення встановлюються через 20 min (рис. 2; табл. 4). В присутності глюкози максимальний зсув  $E_{st}$  спостерігаємо за концентрації 2 g/l і він становить 53 mV, а під впливом сегнетової солі за цієї ж концентрації – 39 mV.

Очевидно, формування подвійного електричного шару в лимонній кислоті порівняно з хлоридною відбувається складніше через наявність в молекулі кількох функціональних груп. Поляризаційні криві сталі 20 за глюкози різної концентрації подібні, їх нахил в околі потенціалу корозії найбільший за 5 g/l. Константи Тафеля зростають порівняно із їх значеннями в неігбованій кислоті, а густини струмів корозії зменшуються.

Таблиця 3. Вплив глюкози та сегнетової солі на швидкість корозії сталі 20 ( $K_m$ ) у 5% розчині лимонної кислоти ( $\tau = 2$  h;  $t = 25^\circ\text{C}$ )

Середовище	Концентрація інгібітора, g/l	$K_m \cdot 10^{-4}$ , g/cm <sup>2</sup> ·h	Ступінь захисту Z, %	Показник гальмування $\gamma$
Лимонна кислота	–	5,46	–	–
Лимонна кислота + сегнетова сіль	2	4,65	14,8	1,2
	5	2,87	47,4	1,9
	9	2,96	45,8	1,8
Лимонна кислота+глюкоза	2	4,74	13,2	1,1
	5	3,42	36,0	1,6
	9	4,28	22,0	1,3
Лимонна кислота+сегнетова сіль+глюкоза (1:1)	2	4,20	23,0	1,3
	5	3,02	44,8	1,8
	9	2,76	49,5	2,0

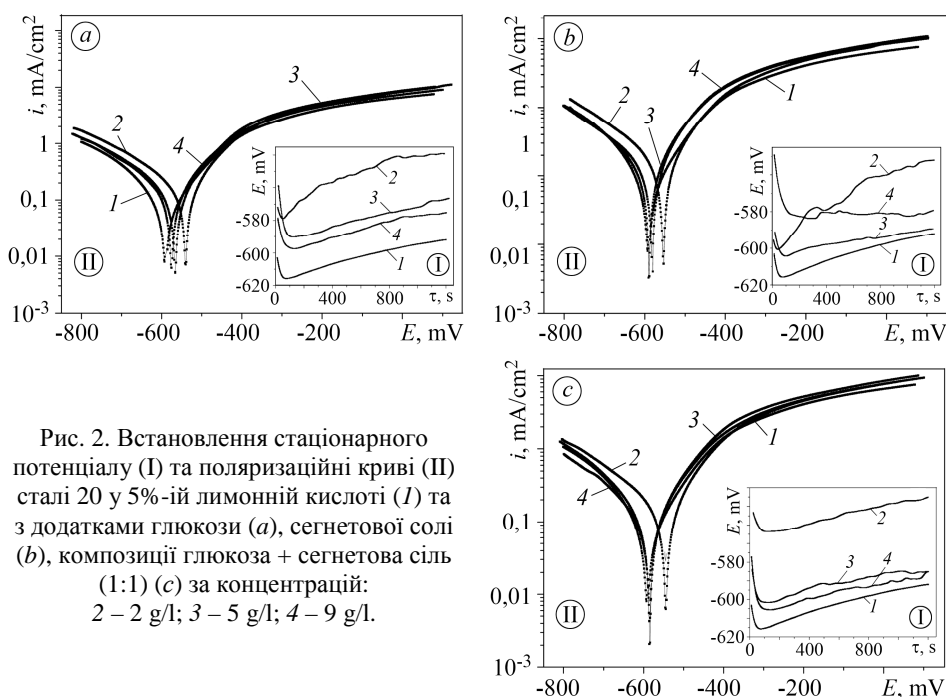


Рис. 2. Встановлення стаціонарного потенціалу (I) та поляризаційні криві (II) сталі 20 у 5%-ій лимонній кислоті (I) та з додатками глюкози (a), сегнетової солі (b), композиції глюкоза + сегнетова сіль (1:1) (c) за концентрацій: 2 – 2 g/l; 3 – 5 g/l; 4 – 9 g/l.

Fig. 2. Establishment of stationary potential (I) and polarization curves (II) of 20 steel in 5% citric acid (I) and with additions of glucose (a), seignette salt (b), composition of seignette salt + glucose (1:1) (c) at concentrations: 2 – 2 g/l; 3 – 5 g/l; 4 – 9 g/l.

Сегнетова сіль у лимонній кислоті виявилася ефективнішою порівняно з глюкозою: густина струму корозії за концентрації 5 g/l знизилася максимально до  $3 \cdot 10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup>. Збільшення констант Тафеля підтверджує гальмівний вплив сегнетової солі на обидві парціальні електродні реакції. Композиція глюкоза + сегнетова сіль за досліджених концентрацій впливає на струми корозії, нахил поляризаційних кривих сталі 20 у лимонній кислоті сильніший, ніж у хлоридній. Максимальне сповільнення швидкості корозії, підтвержене гравіметрично та електрохімічно, спостерігали за концентрації композиції 9 g/l. При цьому отримані значення ступеня захисту та показника гальмування свідчать про синергічне підсилення захисної дії компонентів композиції.

**Таблиця 4. Електрохімічні характеристики сталі 20 у 5%-ій лимонній кислоті з додатками сегнетової солі, глюкози та композиції на їх основі (1:1)**

Середовище	Концентрація, g/l	$-E_{st}$ , mV	$I_{corr}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$\gamma$	Константи Тафеля	
					$b_a$	$b_k$
					mV	
Лимонна кислота	–	592	$8 \cdot 10^{-3}$	–	54	49
Лимонна кислота + глюкоза	2	539	$7 \cdot 10^{-3}$	1,1	58	54
	5	566	$5 \cdot 10^{-3}$	1,6	64	60
	9	575	$6 \cdot 10^{-3}$	1,3	60	58
Лимонна кислота + сегнетова сіль	2	553	$5 \cdot 10^{-3}$	1,6	65	59
	5	589	$3 \cdot 10^{-3}$	2,1	72	68
	9	580	$4 \cdot 10^{-3}$	2,0	68	60
Лимонна кислота + композиція (1:1)	2	545	$6 \cdot 10^{-3}$	1,3	56	52
	5	585	$4 \cdot 10^{-3}$	2,0	70	61
	9	585	$2 \cdot 10^{-3}$	4,0	85	76

### ВИСНОВКИ

Показано, що речовини природного походження – глюкоза та сегнетова сіль – за концентрацій 2; 5 та 9 g/l мають певні протикорозійні властивості стосовно сталі 20 у 5%-их розчинах хлоридної та лимонної кислот. У хлоридній кислоті композиція глюкоза + сегнетова сіль за співвідношення 1:1 не має синергічних властивостей, а в лимонній – спостерігаємо синергічне підсилення захисної дії компонентів. Встановлено, що сегнетова сіль та глюкоза, сповільнюючи швидкість обох електродних реакцій, є інгібіторами змішаної дії. Показники гальмування швидкості корозії, розраховані з електрохімічних та гравіметричних даних, узгоджуються задовільно.

1. *Slobodyan Z. V., Zin I. M., and Korniy S. A.* New environment friendly corrosion inhibitor based on plant extracts and technology of chemical cleaning of thermal power equipment with its use // *Sci. and Innov.* – 2021. – **17**, № 2. – P. 15–24. <https://doi.org/10.15407/scine17.02.015>.
2. *Amitha B. E. Rani and Bharathi Bai J. Basu.* Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An overview // *Int. J. of Corr.* – 2012. – ID380217. – P. 1–15.
3. *Jyothi S., Subba Rao Y. V. and Samuel Ratna Kumar P. S.* Natural product as corrosion inhibitors in various corrosive media: A review // *Rasayan J. Chem.* – 2019. – **12**, № 2. – P. 537–544.
4. *Hechiche N., Boughrara D., and Kadri A.* Artemisia Herba Alba Essential Oil as Green Corrosion Inhibitor for Aluminum in Hydrochloric Acid Solution // *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry.* – 2019. – **11**, № 8. – P. 1129–1147.
5. *Poongothai N., Athira R., and Neena P. K.* A Green approach to preparing bio-inhibitor for mild steel corrosion in different acid mediums // *Int. J. of Eng. & Tech.* – 2018. – **3.6**, № 7. – P. 322–329.
6. *Premkumar R., Kannan K., and Natesan M.* Natural thyme volatile corrosion inhibitor for mild steel in HCl environment // *J. of Metallurgy and Mat. Sci.* – 2018. – **50**, № 4. – P. 227–234.
7. *Chitosan derivatives as green corrosion inhibitor for P110 steel in carbon dioxide environment / Q. Zhoo, J. Quo, G. Cui, T. Han, and Y. Wu // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* – 2020. – **194**. – 111150. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111150>
8. *Sharma S. K.* Green Corrosion Chemistry and Engineering. – Weinheim: Wiley VCH Verlag, 2012. – 430 p.
9. *Compositions based on the extracts of oak bark and chips as corrosion inhibitors for medium-carbon steels in water / Z. V. Slobodyan, L. A. Mahlatyuk, R. B. Kupovych, Ya. M. Khaburs'kyj // Materials Science.* – 2015. – **50**, № 5. – P. 687–697.
10. *New inhibitors based on vegetable raw materials and the regularities of their adsorption on the steel surface / O. I. Syza, O. M. Savchenko, Yu. V. Kvashuk, N. A. Shtyl, V. M. Chelyabieva // Materials Science.* – 2016. – **51**, № 5. – P. 627–637.

Одержано 25.06.2021