

**Звеномира СЛОБОДЯН¹, Людмила МАГЛАТЮК¹,
Рома КУПОВИЧ¹, Зіновій ІЛЬНИЦЬКИЙ²**

ОСОБЛИВОСТІ ЗАХИСНОЇ ДІЇ ІНГІБІТОРІВ НА ОСНОВІ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ В СЕРЕДОВИЩАХ З РІЗНИМ РН

¹Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060, Україна. E-mail: zvenomyra@ipm.lviv.ua

²НБК «ГАЛИЧИНА»
вул. Стрийська, 443, м. Дрогобич, 82100, Україна. E-mail: renatm@ukr.net

**Zvenomyra SLOBODIAN¹, Lyudmyla MAHLATIUK¹,
Roma KUPOVYCH¹, Zinoviyy ILNYTSKY²**

PECULIARITY OF THE PROTECTIVE ACTION OF PLANT-BASED INHIBITORS IN SOLUTION WITH DIFFERENT PH

¹Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova St., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: zvenomyra@ipm.lviv.ua

²SPC «HALYCHYNA»
443, Stryyska St., Drohobych, 82100, Ukraine. E-mail: renatm@ukr.net

ABSTRACT

It was shown that inhibitors HOSP-10 and TIS-5 protect the 20 steel in 5% HCl most effective. The degree of protection of both inhibitors is 93% at the temperature of 60°C also.

Protective ability of HOSP-10 and TIS-5 to 20 steel in 5% OEDPh-hydro and LDK solutions are lower than in HCl at 25 and 60 °C temperatures. These inhibitors protect the MNZh-5-1 alloy in 5% HCl, OEDPh-hydro and LDA solutions with protective degree 65...76%.

Protective ability of eco-inhibitor TIS-5 insignificantly lower than effectiveness of HOSP-10. These results allows it to be used of inhibitor TIS-5 in cleaning solutions for heat exchange equipments.

KEY WORDS: eco-friendly inhibitors, oak extract, TIS-5 and HOSP-10 inhibitors, OEDPh-hydro, LDA, MNZh-5-1 alloy, polarization curves, corrosion rate, compromise potential, corrosion current.

ВСТУП

Найпоширенішими інгібіторами, які випускаються в Україні протягом останнього десятиліття є інгібітори для кислих середовищ. Склад таких інгібіторів базується на відходах хімічної, нафтохімічної та коксохімічної промисловостей: важких та легких піридинових і хінолінових основ.

З найбільш відомих – це інгібітори серії ХОСП (ХОД-2, ХОСП-8, ХОСП-10)* і серії КХО (КХО-2, КХО-5)**. Перші застосовуються при кислотному очищенні металопрокату від окалини і при кислотному усуненні солей твердості та продуктів корозії з поверхонь теплообміну. Другі – використовували для захисту газонафтового обладнання у пластових водах з високим вмістом сірководню [1].

Особливістю цих інгібіторів є здатність захищати метали не лише від корозії, але й від наводнювання та корозійно-механічного руйнування [2, 3]. Однак, їх безпечність, незважаючи на незаперечну ефективність, не відповідає сучасним екологічним вимогам.

Примітка:

* – розробка ФМІ НАНУ, Дніпропетровської металургійної академії, Львівського медичного університету;

** – розробка ФМІ НАНУ.

Перспективною тенденцією сьогодення є «еко-дружні» інгібітори. Це переважно продукти перероблення рослинної сировини: екстракти деревної стружки, тирси, листя, відходи при отриманні олій [4-6].

Використання таких інгібіторів при кислотному очищенні теплообмінного обладнання потребує їх дослідження у різних неорганічних та органічних кислотах, що дало б можливість оптимізувати склад промивних розчинів стосовно конкретних ситуацій.

Мета роботи – проведення порівняльної оцінки захисних властивостей інгібіторів ТИС-5 та ХОСП-10 стосовно сталі 20 і сплаву МНЖ-5-1 у 5% розчинах деяких кислот.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Корозійні випробування здійснені гравіметричним методом на сталі 20 у стані постачання (дискові зразки Ø 20 mm) та на сплаві МНЖ-5-1 (прямокутні зразки 20x30 mm) за температури 20 та 60 °С. Середовищем слугували 5% розчини НСІ, гідро-ОЕДФ, НДК (табл. 1). Інгібітори ХОСП-10 та ТИС-5 вводили в корозивне середовище за концентрації 1 g/dm³. Інгібітор ТИС-5 – синергічна композиція на основі екстракту дубової стружки.

Швидкість корозії та захисні ефекти інгібіторів розраховували за відомими формулами [7]. Електрохімічні дослідження здійснювали потенціостатом ІРС-Про в потенціодинамічному режимі з розгорткою потенціалу 1 mV/s на зразках площею 1 cm². Електрод порівняння – хлорид-срібний. Струми корозії розраховували графоаналітичним методом [8].

Таблиця 1. Характеристика досліджуваних кислот
Table 1. Characteristics of the studied acids

Кислота	Молекулярна маса	Константа дисоціації, K_d (I ст.)
Хлоридна (НСІ)	36,5	10^7
Оксиетилідендифосфонова кислота (C ₂ H ₈ O ₇ P ₂)	206,0	10^2
Адипінова кислота(C ₄ H ₈ (COOH) ₂)*	146,2	$3,8 \cdot 10^{-5}$

* Адипінова кислота є основною складовою НДК (нижчих дикарбонових кислот).

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження корозійної тривкості сталі 20 та сплаву МНЖ-5-1 у 5%-них розчинах кислот показали наступне. Розчин НДК, який є сумішшю нижчих дикарбонових кислот (янтарної, глутарової та адипінової) є найменш агресивним середовищем стосовно обох металів. Швидкість корозії сталі 20 у 9 разів нижча, ніж у розчині НСІ, константа дисоціації якої значно вища, ніж НДК. Різниця у швидкостях корозії сплаву МНЖ-5-1 в обох кислотах менш суттєва (рис. 1 а, b).

Агресивність ОЕДФ-гідро за даних умов займає проміжне становище. Захисна ефективність інгібітора ХОСП-10 у всіх трьох розчинах становить ~ 93-94%.

Найнижчі швидкості корозії сталі 20 та сплаву МНЖ-5-1 за температури 25 °С спостерігаються у 5% розчині НДК. У розчині ОЕДФ-гідро за цих умов швидкість корозії сталі 20 та сплаву МНЖ-5-1 теж значно менша, ніж в НСІ – кислоті з високою константою дисоціації (рис. 1 а, b). Але на поверхні зразків сталі спостерігаються поодинокі корозійні пошкодження (рис. 2). Поверхня сплаву змінила забарвлення і стала матовою.

Тому, не дивлячись на доволі низькі значення швидкостей корозії сплаву МНЖ-5-1 в органічних кислотах, інгібітори ХОСП-10 та ТИС-5 були досліджені і в цих середовищах за концентрації 1 g/dm³, визначеній як оптимальна для 5% НСІ.

Ступені захисту сталі 20 обома інгібіторами за температури 25 °С найвищі у НСІ і становлять відповідно 93 та 91%, в ОЕДФ-гідро – 88 та 81%, в НДК – 81 та 79%. Максимальна ефективність ХОСП-10 та ТИС-5 в НСІ пов'язана зі специфічною дією галоген-іонів, а саме з участю іона СІ⁻ у формуванні проміжних містків з вільною парою електронів на функціональних групах складових обох інгібіторів.

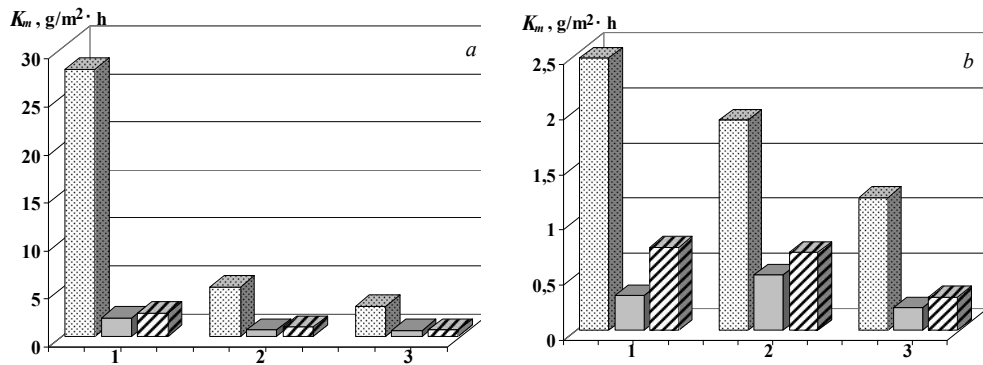


Рис. 1. Вплив інгібіторів ХОСП-10 і ТИС-5 на швидкості корозії сталі 20 (а) та сплаву МНЖ-5-1 (b) у 5%-них розчинах кислот: 1 – НСl; 2 –ОЕДФ-гідро; 3 – НДК; \square – кислота; \blacksquare – кислота + ХОСП-10; \square – кислота + ТИС-5 (t = 25°C; τ = 2 h; [Inh] – 1,0 g/dm³).

Fig. 1. Inhibitors HOSP-10 and TIS-5 influence on 20 steel (a) and MNZh-5-1 alloy (b) on corrosion rate in 5% solutions of acids: 1 - HCl; 2 - OEDPh-hydro; 3 - LDA; \square – acid; \blacksquare – acid + HOSP-10; \square – acid + TIS-5 (t = 25°C; τ = 2 h; [Inh] – 1,0 g/dm³).

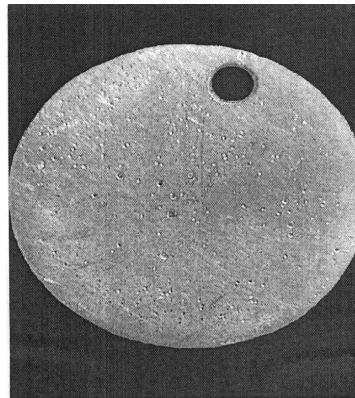


Рис. 2. Загальний вигляд зразка із сталі 20 після експозиції у 5% розчині ОЕДФ-гідро.
Fig. 2. General appearance of 20 steel specimen after exposition in 5% OEDPh-hydro solution.

Ступінь захисту сплаву МНЖ-5-1 в НСl інгібітором ХОСП-10 становить 87%, а ТИС-5 – 69%, в ОЕДФ-гідро відповідно 73 та 63%, в НДК – 83 та 75%.

Таким чином, еко-інгібітор ТИС-5 за ефективністю захисту сталі 20 в досліджених кислотах незначно уступає ХОСП-10. Стосовно сплаву МНЖ-5-1 він менш ефективний, ніж ХОСП-10 на 8-18%.

Відомо [1], що інгібітор ХОСП-10 не втрачає своєї ефективності при підвищених температурах. Проведені порівняльні дослідження захисної здатності обох інгібіторів в розчинах НСl, ОЕДФ-гідро та НДК за температури 60 °C виявили наступне (табл. 2, 3). Швидкості корозії сталі 20 та сплаву МНЖ-5-1 у неінгібованих кислотах відчутно зросли, особливо в хлоридній кислоті. Однак, захисні властивості обох інгібіторів стосовно сталі 20 збереглися на рівні 93% у НСl та дещо знизилися у ОЕДФ-гідро та НДК, в середньому на 7-12%. У випадку ж сплаву МНЖ-5-1, то в хлоридній кислоті ефективність захисту обох інгібіторів, навпаки, знизилася на 10-15%, причому більш помітно у ХОСП-10. У розчинах ОЕДФ-гідро та НДК ступінь захисту сплаву МНЖ-5-1 майже не змінився.

Відмінності в корозійній активності неінгібованих та інгібованих розчинів НСl, ОЕДФ-гідро та НДК полягають, перш за все, у здатності кислот дисоціювати. Як видно з табл. 1 константи дисоціації досліджених органічних кислот лише по першій стадії у 10¹⁰- 10¹² менші, ніж K_a хлоридної кислоти. Тому існує можливість конкурентної адсорбції цих кислот на поверхні сталі, а особливо міді (складова сплаву МНЖ-5-1) і компонентів обох досліджуваних інгібіторів.

Таблиця 2. Вплив інгібіторів ХОСП-10 та ТИС-5 на швидкість корозії сталі 20 у 5% розчинах НСІ, ОЕДФ-гідро та НДК ($t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 2\text{ h}$; $[\text{Inh}] = 1,0\text{ g/dm}^3$)

Table 2. Inhibitors HOSP-10 and TIS-5 influence on 20 steel corrosion rate in 5% solution of HCl, OEDPh-hydro and LDA ($t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 2\text{ h}$; $[\text{Inh}] = 1.0\text{ g/dm}^3$)

Середовище	Швидкість корозії, $K_m, \text{g/cm}^2\text{h}$	Показник гальмування корозії, γ, time	Ступінь захисту, $Z, \%$
5% НСІ	303,3	-	-
5% НСІ + ХОСП-10	19,5	15,6	93,5
5% НСІ + ТИС-5	20,6	14,7	93,2
5% ОЕДФ	17,4	-	-
5% ОЕДФ + ХОСП-10	3,9	4,5	77,6
5% ОЕДФ + ТИС-5	4,4	4,0	74,7
5% НДК	15,6	-	-
5% НДК + ХОСП-10	4,2	3,7	73,1
5% НДК + ТИС-5	5,0	3,1	68,0

Таблиця 3. Вплив інгібіторів ХОСП-10 та ТИС-5 на швидкість корозії сплаву МНЖ-5-1 у 5% розчинах НСІ, ОЕДФ-гідро та НДК ($t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 2\text{ h}$; $[\text{Inh}] = 1,0\text{ g/dm}^3$)

Table 3. Inhibitors HOSP-10 and TIS-5 influence on MNZh-5-1 alloy corrosion rate in 5% solution of HCl, OEDPh-hydro and LDA ($t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 2\text{ h}$; $[\text{Inh}] = 1.0\text{ g/dm}^3$)

Середовище	Швидкість корозії, $K_m, \text{g/cm}^2\text{h}$	Показник гальмування корозії, γ, time	Ступінь захисту, $Z, \%$
5% НСІ	11,1	-	-
5% НСІ + ХОСП-10	3,8	2,9	65,8
5% НСІ + ТИС-5	4,3	2,6	61,1
5% ОЕДФ	4,7	-	-
5% ОЕДФ + ХОСП-10	1,2	3,9	74
5% ОЕДФ + ТИС-5	1,5	3,1	68
5% НДК	2,1	-	-
5% НДК + ХОСП-10	0,5	4,2	76
5% НДК + ТИС-5	0,5	4,2	76

Електрохімічні дослідження поведінки сплаву МНЖ-5-1 у розчинах кислот виявили наступне. Потенціал корозії E_{korr} сплаву найбільш від'ємний у 5% розчині НСІ (табл. 4). Потенціали корозії в розчинах ОЕДФ-гідро та НДК менш від'ємні, що свідчить про вищу корозивну тривкість сплаву МНЖ-5-1.

Таблиця 4. Електрохімічні характеристики сплаву МНЖ-5-1 в розчинах кислот і з додатком інгібіторів ХОСП-10 та ТИС-5 ($1,0\text{ g/dm}^3$)

Table 4. Electrochemical characteristics of MNZh-5-1 alloy in acid solutions and with the addition of HOSP-10 and TIS-5 inhibitors (1.0 g/dm^3)

Кислота	Інгібітор	Потенціал корозії E_{korr}, mV	Струм корозії, $i_{korr}, \text{A/cm}^2$
5% НСІ	-	-47	$2,0 \cdot 10^{-5}$
	ХОСП-10	+17	$1,0 \cdot 10^{-7}$
	ТИС-5	-21	$2,0 \cdot 10^{-7}$
5% ОЕДФ	-	-27	$3,0 \cdot 10^{-6}$
	ХОСП-10	+15	$1,0 \cdot 10^{-7}$
	ТИС-5	-7	$2,0 \cdot 10^{-7}$
5% НДК	-	-20	$1,2 \cdot 10^{-6}$
	ХОСП-10	+6	$2,0 \cdot 10^{-7}$
	ТИС-5	-12	$3,0 \cdot 10^{-7}$

Інгібітор ТИС-5 зсуває потенціал корозії у менш від'ємний бік, а ХОСП-10 ушляхетнює E_{kor} до додатних значень. Миттєві значення струмів корозії під впливом обох інгібіторів зменшуються у 5% розчині НСІ на два порядки, а ОЕДФ-гідро та НДК на порядок. Таким чином, отримані гравіметричні та електрохімічні дані підтверджують достатньо високу ефективність інгібітора ТИС-5 стосовно сталі 20 та задовільну стосовно сплаву МНЖ-5-1 у 5% розчинах НСІ, ОЕДФ-гідро та НДК. Це дає підстави для рекомендації використання інгібітора ТИС-5 у промивних розчинах замість інгібітора ХОСП-10.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що інгібітори ХОСП-10 та ТИС-5 найбільш ефективно захищають сталь 20 в середовищі хлоридної кислоти. Ступінь захисту обох інгібіторів становить 93%, в том числі за температур 60 °С.

2. Захисна здатність ХОСП-10 та ТИС-5 стосовно сталі 20 в 5% розчинах ОЕДФ-гідро та НДК нижча, ніж у НСІ за температур 25 та 60 °С, однак враховуючи меншу корозійну активність цих кислот, може вважатись задовільною.

3. Показано, що інгібітори ХОСП-10 та ТИС-5 захищають сплав МНЖ-5-1 в 5% розчинах НСІ, ОЕДФ-гідро та НДК на рівні 65-76%. Захисна здатність еко-інгібітора ТИС-5 незначно нижча від ефективності ХОСП-10, що дозволяє використовувати його у складі промивних розчинів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ю.И. Бабей, Н.Г. Сопрунок. Защита металлов от коррозионно-механического разрушения. Київ: Техника, 1981. – 124 с.
2. Слободян З.В., Никифорчин Г.М. Інгібіторний захист металів від корозійно-механічного руйнування. В зб. наукових праць Фізико-хімічна механіка матеріалів / Під редакцією В.В. Панасюка. Львів. НАН України. Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка. 2010. – С. 393-408.
3. Жовнирчук В.М. Ингибирующая способность замещенных пиридинов при коррозии стали в сероводородной среде. Львов, 1981. – 27 с. (Препр. АН УССР. ФМИ. №37).
4. Raja P.V., Seturaman M.G. Natural products as corrosion inhibitors for metals in corrosive media // Materials Letters. – 2008, № 62. – P. 113-116.
5. Emeka E. Oquzie. Studies on the inhibitive effect of ocimum viridis extract on the acid corrosion of mild steel // Materials Chemistry and Physics. – 2006, № 99. – P. 441-446.
6. Композиції на основі екстрактів з кори та стружки дуба – інгібітори середньовуглецевих сталей у воді / З.В. Слободян, Л.А. Маглатюк, Р.Б. Купович, Я.М. Хабурський // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014, № 5. – С. 58-66.
7. Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов / Под общей ред. Я.М. Колотыркина. М.: Металлургия, 1986. – 80 с.
8. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыскин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Ленинград: Химия, 1972. – 340 с.