

УДК 620.197.3

## ПРОТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕКСТРАКТІВ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ В РОЗЧИНІ СОЛЯНОЇ КИСЛОТИ

Я. М. ХАБУРСЬКИЙ

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

Розроблена методика ефективної екстракції з кори і стружки дуба (*Quercus Robur*) та листя чаю (*Camellia Sinensis*). Вивчено вплив екстрактів на корозійно-електрохімічні властивості сталі 20 в 5%-ій соляній кислоті. Встановлено, що ефективність інгібітора зростає зі збільшенням його концентрації в розчині кислоти та підвищенням часу експозиції. За результатами масометричних випроб за різних температур розраховано енергію активації, яка вказує на суттєве утруднення корозійного процесу в інгібованому середовищі. Згідно з електрохімічними розрахунками, адсорбцію обох екстрактів на поверхні сталі можна описати ізотермою Ленгмюра.

**Ключові слова:** *зелені інгібітори, швидкість кислотної корозії, ступінь захисту, струм корозії, енергія активації.*

Розчини неорганічних та органічних кислот широко використовують для усунення солей твердості та продуктів корозії з поверхонь теплообміну котлів, конденсаторів тощо [1]. Таке обладнання часто виготовлене з вуглецевих сталей, які досить швидко кородують у кислих середовищах. Для того, щоб уникнути небажаного розчинення металу та надлишкових витрат кислоти під час промивки використовують інгібітори. Більшість відомих на сьогодні ефективних інгібіторів кислотної корозії є не лише дорогими, а й шкідливими для навколишнього середовища [2]. Тому розроблення нових інгібіторів з рослинної сировини, багатой на природні хімічні сполуки, які містять у своїй структурі карбонові кільця з гетероатомами (N, O, S) та систему спряжених подвійних зв'язків, що обумовлюватиме їх захисні властивості, досі актуальне [3]. Мета роботи – вивчити ефективність захисного впливу екстрактів дуба звичайного та листя чаю як дешевої та екологічної сировини на корозійну поведінку сталі в 5%-ій соляній кислоті.

**Матеріали та методики досліджень.** Матеріалами слугували стружка і кора дуба звичайного (*Quercus Robur*) та листя чорного крупнолистового чаю (*Camellia Sinensis*), сталь 20 (стан постачання), а корозивним середовищем – 5%-ий водний р-н HCl.

**Підготовка сировини до екстракції.** Зразки *Quercus Robur* та *Camellia Sinensis* витримували в сушильній шафі за температури 70°C до постійної маси. Далі висушені і помелені на кульковому млині зразки просіювали через сито. Подрібненість становила 120 та 140 mesh для дуба та чаю, відповідно.

**Хід екстракції.** Екстракцію здійснювали в скляній колбі об'ємом 500 ml зі зворотним холодильником за таких умов: співвідношення вихідна сировина/розчинник 1:25, час екстракції 2 h від початку кипіння суміші, температура 97°C. Розчинником слугувала суміш дистильованої води та етилового спирту (7:2). Після закінчення екстрагування суміш фільтрували через фільтрувальний папір № 1 і промивали гарячим розчинником.

Зразки листя чаю додатково попередньо обезжирювали в апараті Сокслета за методикою [4] для уникнення злипання між собою кристалів кінцевого продукту та кращого розчинення у воді.

**Кондиціонування.** Отримані водно-спиртові екстракти висушували в два етапи: відганяли азеотропну суміш та воду за температур 92...98°C; концентрат висушували за температури 70°C в сушильній шафі впродовж двох днів. Кінцевий продукт – коричневі дрібнодисперсні блискучі кристали.

**Корозійні та електрохімічні дослідження.** Експериментували за температурами 20, 30 та 40°C. Швидкість корозії  $K_m$  (g/(m<sup>2</sup>·h)) визначали гравіметрично та розраховували за формулою

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

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

Захисний ефект інгібітора (ступінь захисту  $Z$ , %) розраховували за формулою

$$Z = (K_m - K_i / K_m) \cdot 100\%,$$

де  $K_m$  і  $K_i$  – швидкість корозії в неінгібованому та інгібованому середовищах, відповідно.

Ступінь заповнення поверхні сталі інгібітором  $\theta'$  визначали, базуючись на адсорбційній моделі Хрїстова і Попова [5]:

$$\theta' = (K_m - K_i / K_m) = Z \cdot \theta,$$

де  $\theta$  – максимальне покриття поверхні ( $\theta = 1$ ).

Електрохімічні дослідження виконували на потенціостаті IPC-Pro, робочий електрод – циліндричний зразок сталі 20 з робочою поверхнею 0,0628 см<sup>2</sup>, електрод порівняння – насичений хлоридсрібний. Розгортка потенціалу 1 mV/s. Константи Тафеля визначали графічно-аналітичним методом [6].

Зміщення адсорбційного потенціалу  $\Delta\Psi_1$  розраховували за формулою

$$\Delta\Psi_1 = \Delta E / [1 - b_c \cdot b_a / ((b_c + b_a) \cdot b_0)],$$

де  $\Delta E$  – зміщення потенціалу корозії в присутності інгібітора;  $b_c$ ,  $b_a$  – константи Тафеля;  $b_0 = 2,3RT/F = 0,059$ .

Поляризаційний опір визначали так:

$$R_p = 2,3b_c \cdot b_a / (b_c + b_a).$$

Енергію активації  $E_{act}$  розраховували з рівняння Арреніуса:

$$E_{act} = [R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot 2,31g K_2 / K_1] / (T_2 - T_1),$$

де  $R$  – універсальна газова стала;  $T_1$ ,  $T_2$  – абсолютні температури корозивного середовища.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Кристалічна форма отриманих екстрактів дала можливість ранжувати захисні властивості інгібіторів за концентраціями. Так, швидкість корозії сталі залежала від концентрації обох екстрактів: їх збільшення з 0,2 до 0,8 g/dm<sup>3</sup> призводить до зменшення  $K_m$  в 1,8–9,6 (для екстракту з листя чаю) та в 2,8–7,8 (для екстракту зі стружки та кори дуба) разів. Зазначимо, що за концентрації 0,8 g/dm<sup>3</sup> ефективність протикорозійного захисту майже не відрізняється для обох екстрактів (87...89%, рис. 1).

Збільшення часу випроб від 3 до 9 h призводить до закономірного зростання швидкості корозії сталі (рис. 2). Під впливом екстрактів  $K_m$  знижується в середньому в 2,3–8,5 рази, причому за більшого часу експозиції інгібувальний захист ефективніший (рис. 3). За експозиції 3 h ефективність екстракту чаю дещо вища, однак зі зростанням часу витримки відмінності між здатністю обох екстрактів гальмувати за однакової концентрації корозію нівелюються.

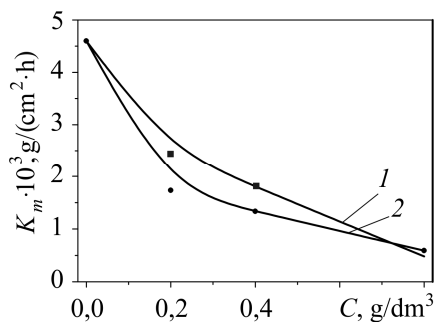


Рис. 1. Залежність швидкості корозії  $K_m$  сталі 20 в 5%-му р-ні HCl від концентрації  $C$  екстрактів дуба (1) та чаю (2).

Fig. 1. Dependence of steel 20 corrosion rate  $K_m$  in 5% HCl solution on oak (1) and tea (2) extract concentration  $C$ .

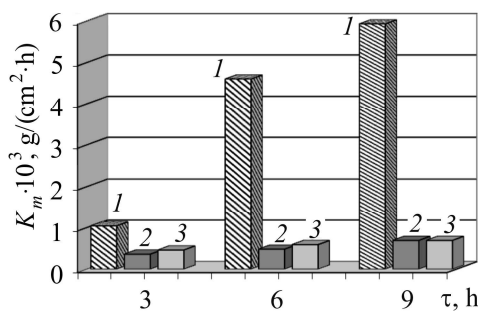


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Залежність швидкості корозії  $K_m$  сталі 20 в 5%-ій HCl (1) та в присутності  $0,8 \text{ g/dm}^3$  екстрактів чаю (2) та дуба (3) від часу випробувань.

Fig. 2. Dependence of steel 20 corrosion rate  $K_m$  in 5% HCl solution (1) and in the presence of  $0.8 \text{ g/dm}^3$  of tea (2) and oak (3) extracts on exposition time.

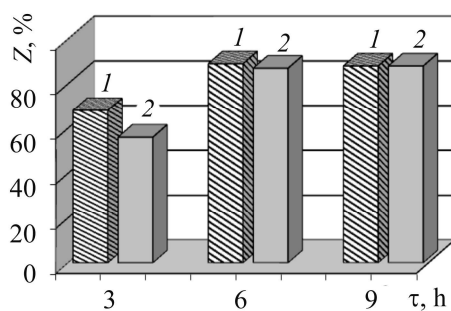


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Залежність ефективності інгібиторного захисту  $Z$  сталі 20 в 5%-ій HCl від часу експозиції: 1 – екстракт чаю; 2 – дуба.

Fig. 3. Dependence of inhibition efficiency  $Z$  of steel 20 in 5% HCl on exposition time: 1 – tea extract; 2 – oak extract.

Під впливом екстрактів стаціонарний потенціал  $E_{st}$  сталі зміщується в бік від'ємніших значень, причому збільшення концентрації екстракту з  $0,2$  до  $0,8 \text{ g/dm}^3$  майже не змінює кінцевих значень  $E_{st}$  (рис. 4, див. таблицю).

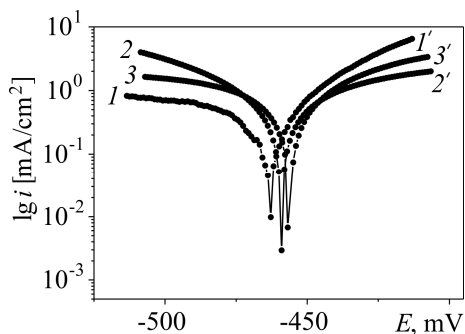


Рис. 4. Поляризаційні криві сталі 20 в 5%-ій HCl (1, 1'), екстрактах дуба (2, 2') та чаю (3, 3').

Fig. 4. Polarization curves of steel 20 in 5% HCl solution (1, 1'), oak (2, 2'), tea extracts (3, 3').

Струми корозії сталі 20 в інгібованих середовищах зменшуються в 2,5–3,9 рази, константи Тафеля зростають, збільшується в 1,5–2 рази поляризаційний опір. Отримані результати вказують на те, що обидва екстракти в кислому середовищі гальмують і катодну, і анодну реакції, причому ефективність екстракту чаю є вища, ніж екстракту дуба. Це узгоджується з результатами гравіметричних досліджень, одержаних за невеликого часу експозиції.

Електрохімічні показники швидкості корозії відображають первинні стадії взаємодії інгібованого середовища з поверхнею сталі. Очевидно, що причиною різної початкової ефективності однотипних досліджуваних інгібіторів є певні відмінності в їхньому хімічному складі [7]. Триваліший контакт призводить, ймовірно, до формування стабільного адсорбційного шару, що в кінцевому результаті і вирівнює ефективність обох екстрактів за концентрації 0,8 g/dm<sup>3</sup>.

#### Електрохімічні характеристики сталі 20 у 5%-ій НСІ за присутності інгібіторів

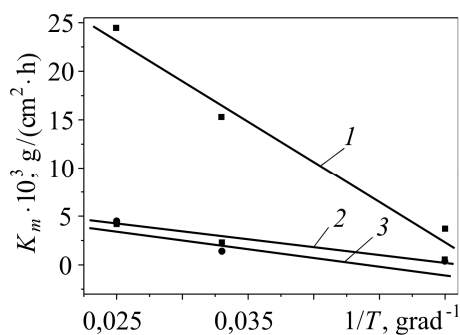
Середовище	C, g/dm <sup>3</sup>	-E <sub>corr</sub> , mV	ΔΨ <sub>1</sub> , mV	i <sub>corr</sub> , mA/cm <sup>2</sup>	Константи Тафеля, mV		R <sub>p</sub> , Ω·cm <sup>2</sup>	E <sub>act</sub> , kJ/(mol·grad)
					b <sub>c</sub>	b <sub>a</sub>		
5% НСІ	–	463	–	2·10 <sup>-2</sup>	48	69	65,1	55,6
Екстракт дуба	0,8	459	12	8·10 <sup>-3</sup>	70	93	91,9	74,0
Екстракт чаю	0,8	455	54	6·10 <sup>-3</sup>	110	96	117,9	85,5

На користь такого механізму свідчать зміни в подвійному електричному шарі: розраховані значення адсорбційного Ψ<sub>1</sub>-потенціалу (див. таблицю) вказують на можливість хемосорбції складників екстрактів. Крім енергетичного Ψ<sub>1</sub>-ефекту, гальмування корозії додатково може бути результатом зміни константи швидкості процесу внаслідок зміни енергії активації E<sub>act</sub>. Саме тому важливим показником ефективності впливу інгібіторів на електрохімічну корозію в широкому діапазоні температур є енергія активації E<sub>act</sub>. В присутності екстрактів концентрації 0,8 g/dm<sup>3</sup> енергія активації зростає, що пов'язано із виникненням додаткового потенціального бар'єра, який створюється адсорбованими частинками на шляху переносу заряду [6].

Чутливість швидкості корозії сталі 20 до температурного впливу в дослідженому діапазоні (20...40°C) в інгібованих розчинах 5%-ої НСІ невисока (рис. 5) на відміну від фонового електроліту, що може вказувати на стабільність захисних властивостей утвореного адсорбційного шару.

Рис. 5. Залежність швидкості корозії сталі 20 від температури в 5%-ій НСІ (1), екстрактах дуба (2) та чаю (3).

Fig. 5. Dependence of the corrosion rate of steel 20 on temperature in 5% HCl solution (1), oak (2) and tea extracts (3).



Згідно з теорією процесів на неоднорідних поверхнях [8], енергія активації лінійно залежить від ступеня заповнення  $\theta'$  поверхні сталі інгібітором. Відповідність  $\theta'$  ступеню захисту  $Z$  [5] дає можливість побудувати залежність  $\theta'$ - $\lg C$ , базуючись на залежності  $Z$ - $\lg C$  (рис. 6а, б). І хоча поверхню твердих металів вважають неоднорідною, однак здебільшого адсорбція інгібіторів на середньовуглецевих сталях у кислих середовищах підкоряється закономірностям ізотерми Ленгмюра, яка характерна для однорідних поверхонь [9]. Прямолінійність залежності  $\theta'$ - $\lg C$  дає змогу вважати, що адсорбцію обох екстрактів на сталі можна описати ізотермою Ленгмюра  $\theta' = bc/(1 + bc)$ , де  $b$  – константа, яка реалізується, коли зменшення енергії адсорбції компенсується силами притягання між адсорбованими молекулами на неоднорідній поверхні [10].

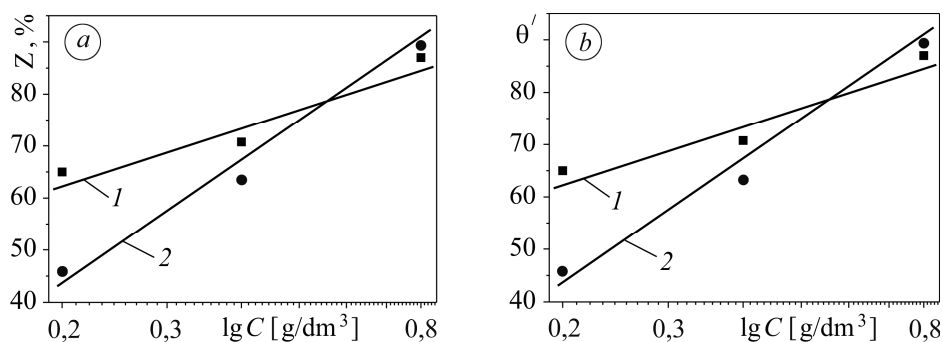


Рис. 6. Залежність ступенів захисту  $Z$  (а) та заповнення поверхні  $\theta'$  (б) сталі 20 від концентрації  $C$  інгібіторів: 1 – екстракт дуба; 2 – чаю.

Fig. 6. Dependence of protection degree  $Z$  (a) and degree of filling surface  $\theta'$  (b) of steel 20 on inhibitor concentration  $C$ : 1 – oak; 2 – tea extracts.

Таким чином, виділені екстракти дуба та чаю є достатньо ефективними інгібіторами корозії середньовуглецевих сталей не лише в нейтральних [11], а й в кислих середовищах.

### ВИСНОВКИ

Встановлено, що екстракти дуба та чаю за концентрації 0,2...0,8 g/dm<sup>3</sup> є ефективними інгібіторами корозії сталі 20 у 5%-ій НСІ. Зростання концентрації екстрактів та часу експозиції сприяє підвищенню ефективності захисту до 90%. Показано, що захисна здатність обох екстрактів відрізняється лише на початкових стадіях корозійної взаємодії (до 3 h). Встановлено, що досліджені екстракти є інгібіторами змішаної дії, яка полягає в прояві як енергетичного, так і кінетичного захисних ефектів. У присутності 0,8 g/dm<sup>3</sup> екстрактів дуба та чаю енергія активації корозії зростає відповідно на 18 і 30 kJ/mol, що вказує на суттєве утруднення корозійного процесу. Аналіз залежності ступеня заповнення поверхні сталі 20 екстрактами від логарифма їхньої концентрації показав, що адсорбцію обох екстрактів можна описати ізотермою Ленгмюра.

**РЕЗЮМЕ.** Разработан метод эффективной экстракции с коры и стружки дуба (*Quercus Robur*), а также с листья чая (*Camellia Sinensis*). Изучено влияние экстрактов на коррозионно-электрохимические свойства среднеуглеродистой стали в 5%-ой соляной кислоте. Установлено, что эффективность ингибитора увеличивается с ростом его концентрации в растворе кислоты и повышением времени экспозиции. По результатам массометрических испытаний при различных температурах рассчитана энергия активации, которая указывает на существенное затруднение коррозионного процесса в ингибированной среде. В соответствии с электрохимическими результатами адсорбция обоих экстрактов на поверхности стали 20 описывается изотермой Ленгмюра.

*SUMMARY.* The method of effective extraction from oak bark and chips (*Quercus Robur*) and also from tea leaves (*Camellia Sinensis*) was developed. The influence of extracts on corrosion and electrochemical properties of mild steel in 5% hydrochloric acid media was studied. It was established that inhibitor efficiency increases with increase of its concentration in acid solution and with increasing the exposition time. The activation energy was calculated from the results of weight loss measurements and its value indicated a significant complication of corrosion process in inhibited media. The analysis of obtained electrochemical data showed that adsorption of both extracts on steel 20 surface was described by Langmuir isotherm.

1. *ГДК 34.22.502-95.* Методичні вказівки. Хімічні очистки конденсаторів турбін і теплообмінних апаратів на теплових електростанціях. – К.: Мін-во енергетики та електрифікації України, 1997. – 38 с.
2. *Вредные вещества в промышленности: Справ.* – М.–Л.: Химия, 1962. – Т. I, II. – 1360 с.
3. *Raja P. B. and Seturaman M. G.* Natural products as corrosion inhibitors for metals in corrosive media // *Materials Letters.* – 2008. – **62**. – P. 113–116.
4. *Слободян З., Хабурський Я., Горак Ю.* Екстракти дубової кори – “зелені” інгібітори корозії середньовуглецевих сталей у нейтральних та кислих середовищах // *Вісник ТНТУ.* – 2012. – № 4 (68) – С. 73–80.
5. *Christov M. and Popova A.* Adsorption characteristics of corrosion inhibitors from corrosion rate measurements // *Corr. Sci.* – 2004. – **46**. – P. 1613–1620.
6. *Антропов Л. И.* Теоретическая электрохимия. – М.: Высш. школа, 1975. – 600 с.
7. *Физер Л., Физер М.* Органическая химия. Углубленный курс / Под ред. Н. С. Вульфсона. – М.: Химия, 1966. – Т. 2. – 786 с.
8. *Темкин М. И.* Адсорбционное равновесие и кинетика процессов на неоднородных поверхностях и при взаимодействии между адсорбированными молекулами // *Ж. физ. химии.* – 1941. – **15**, № 3. – С. 296–32.
9. *Решетников С. М.* Ингибирование кислотной коррозии металлов. – Ижевск: Удмуртия, 1980. – 128 с.
10. *Решетников С. М.* Связь адсорбционных и защитных свойств ингибиторов кислотной коррозии металлов // *Защита металлов.* – 1978. – **14**. – С. 597.
11. *Композиції на основі екстрактів з кори та стружки дуба – інгібітори корозії середньовуглецевих сталей у воді / З. В. Слободян, Л. А. Маглатюк, Р. Б. Купович, Я. М. Хабурський // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2014. – **50**, № 5. – С. 58–66.

*Одержано 24.10.2014*