

УДК 620.197.3

Защита стали в растворах кислот ингибитором на основе окситетрациклина

Я.Г. Авдеев,^{1,*} К.Л. Анфилов² и Т.Э. Андреева¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», 105005, г. Москва, вн. тер. г. муниципальный округ Басманный, ул. 2-я Бауманская, д. 5, стр. 1, Россия

*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Аннотация

Разработан эффективный ингибитор коррозии стали Ст3 в растворах серной и фосфорной кислот на основе фармацевтического препарата ветеринарного назначения – окситетрациклина. Установлено, что в индивидуальной форме этот фармацевтический препарат не обеспечивает существенной защиты стали в исследуемых средах. Более перспективно его применение в форме двухкомпонентной смеси с NH_4NCS . Предложен композиционный ингибитор 0.1–0.2% окситетрациклина+0.01% NH_4NCS , способный обеспечить эффективную длительную защиту стали в растворах H_2SO_4 с широким диапазоном концентрации кислоты (0.25–2.00 М) и температур $t = 20\text{--}80^\circ\text{C}$. Эта смесь существенно замедляет коррозию низкоуглеродистой стали в 1.00 М H_3PO_4 при температурах до 95°C . Разработанная композиция не хуже по эффективности ингибирования коррозии стали в растворах H_2SO_4 и H_3PO_4 в сравнении с аналогичными смесевыми ингибиторами, созданными на основе промышленного ПАВ – кокамидопропил бетаина и ветеринарного препарата – трициллина.

Ключевые слова: кислотная коррозия, ингибиторы коррозии, фармацевтические препараты, низкоуглеродистая сталь, серная кислота, фосфорная кислота, окситетрациклин.

Поступила в редакцию 15.08.2025 г. После доработки 19.08.2025 г.; Принята к публикации 19.08.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-3-38-51](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-3-38-51)

Введение

Возможности ингибиторной защиты металлов и сплавов в различных водных агрессивных средах химическими соединениями, используемыми в качестве фармацевтических препаратов, широко освещена в научной литературе [1–12]. Предполагается, что таким образом можно утилизировать фармацевтические препараты с истекшим сроком годности [13, 14]. Фармацевтические препараты рассматривают как экологичные или «зеленые» ингибиторы коррозии [15–18], хотя такой подход не всегда верен, поскольку они сами и продукты их распада часто токсичны и представляют угрозу для окружающей среды [1, 2, 19]. При создании ингибиторов коррозии (ИК) для промышленного применения необходимо использовать только те соединения, которые наряду с высокими защитными свойствами при коррозии металлов имеют достаточный объем промышленного производства. Ранее в этом направлении в качестве ИК низкоуглеродистых сталей в растворах HCl , H_2SO_4 и H_3PO_4 исследован бриллиантовый зеленый и некоторые другие препараты трифенилметанового ряда органических соединений [20].

В качестве основы для создания таких ИК нами выбраны противомикробные препараты трициллин (смесь пенициллина, стрептомицина и сульфаниламида) и окситетрациклин, используемые в ветеринарии для лечения сельскохозяйственных и домашних животных. Сообщаются данные об исследовании некоторых пенициллинов [21, 22], стрептомицина [23,] и окситетрациклина [24] как ИК сталей в растворах HCl . Для исследования нами выбраны имеющие важное производственное применение растворы H_2SO_4 и H_3PO_4 , проявляющие высокую агрессивность в отношении контактирующих с ними стальных изделий и технологического оборудования [25–31].

Следует исследовать влияние трициллина и окситетрациклина на коррозию низкоуглеродистой стали в растворах H_2SO_4 и H_3PO_4 . Важно рассмотреть возможность улучшения защитного действия этих соединений, используя их не в индивидуальной, а в смесевой форме. В качестве добавки для таких смесей исследуем NH_4NCS , поскольку соединения, содержащие роданид анионы, способны существенно улучшать защитное действие азотсодержащих органических соединений при защите сталей в растворах H_2SO_4 и H_3PO_4 [32–34]. Для сравнительной оценки эффективности рассматриваемых фармацевтических препаратов в защите стали параллельно в качестве ИК стали изучен промышленный ПАВ – кокаmidопропил бетаин. Этот ПАВ ранее исследован нами в этом качестве для низкоуглеродистой стали в HCl [35].

Методика эксперимента

Скорость коррозии стали Ст3 (состав, в % по массе: С – 0.14–0.22; Мп – 0.40–0.65; Si – 0.13–0.30; P – до 0.04; S – до 0.05; Cr – до 0.3; Ni – до 0.3; Cu – до 0.3; As – до 0.08; N – до 0.008) в растворах H_2SO_4 и H_3PO_4 при $t = 20\text{--}95^\circ\text{C}$ определяли по потере массы образцов (≥ 3 -х на точку) размером $50 \times 20 \times 0.5$ мм из расчета 80 мл раствора кислоты

на образец. Перед опытом образцы зачищали на абразивном круге (ISO 9001, зернистость 60) и обезжиривали ацетоном.

В качестве ИК исследовали ветеринарные препараты трициллин (производитель «Асконт+», Россия) и окситетрациклин (производитель ООО НПП «Агрофарм», Россия). В 1 г порошка трициллина содержится: 70000 МЕ* бензилпенициллин натрия, 80000 МЕ стрептомицина сульфата и 0.83 г сульфаниламида. Препарат окситетрациклина представляет собой индивидуальную соль – окситетрациклина гидрохлорид. Кокаמידопропил бетаин (импортер «Русхимсеть», Россия) представляет собой 45% водный раствор лаурамидопропилбетаин ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$). Растворы кокаמידопропил бетаина (КАПБ) готовили так, чтобы содержание его действующего вещества было равно содержанию исследуемых фармацевтических препаратов. В статье содержание исследуемых ингибиторов в коррозионной среде приводится в % по массе.

Эффективность ингибиторов коррозии оценивали по величинам коэффициента торможения $\gamma = k_0/k_{\text{ин}}$, где k_0 и $k_{\text{ин}}$ – скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Серная кислота

В 1.00 М H_2SO_4 (20°C) индивидуальные добавки исследуемых продуктов по-разному замедляют коррозию низкоуглеродистой стали (Таблица 1). Их защитное действие снижается в ряду: окситетрациклин > КАПБ > трициллин. Лишь окситетрациклин больше, чем в 10 раз, замедляет коррозию стали. Более существенную защиту стали обеспечивают композиции органических добавок в присутствии 0.01% NH_4NCS , который сам замедляет её коррозию в 11 раз. Близкое значение обеспечивает смесь 0.1% трициллина + 0.01% NH_4NCS . Напротив, смеси 0.1% окситетрациклина + 0.01% NH_4NCS и 0.1% КАПБ + 0.01% NH_4NCS определяют существенно лучшие защитные эффекты в сравнении с 0.01% NH_4NCS . Из полученных экспериментальных данных следует, что исследуемые индивидуальные продукты малоперспективны для ингибиторной защиты стали в растворах H_2SO_4 . Перспективно дальнейшее изучение их смесей с NH_4NCS .

Увеличение содержания органического компонента в смесевых ингибиторах, содержащих 0.01% NH_4NCS , повышает их защитное действие при коррозии стали Ст3 (Таблица 2). Слабее всего этот эффект проявляется в присутствии трициллина, более существенен он для КАПБ и окситетрациклина. Наиболее сильная защита

* Международная единица – это единица измерения эффекта или биологической активности фармацевтического вещества, используемая для облегчения сравнения аналогичных форм веществ.

проявляется при содержании органических ингибиторов 0.1–0.2%, поэтому, дальнейшие исследования выполнялись для них.

Таблица 1. Влияние добавок 0.1% органических ингибиторов на коррозию стали Ст3 в 1 М H₂SO₄ и 1 М H₃PO₄, $t = 20^{\circ}\text{C}$. Продолжительность опытов – 1 сут., k , г/(м²·ч).

Добавка	k, γ	Органический ингибитор			
		–	Трициллин	Окситетрациклин	КАПБ
1.00 М H ₂ SO ₄					
– 0.01% NH ₄ NCS	k	13	8.5	1.1	1.6
	γ	–	1.5	12	8.1
	k	1.2	1.1	0.66	0.19
	γ	11	12	20	68
1.00 М H ₃ PO ₄					
– 0.01% NH ₄ NCS	k	9.0	2.8	2.0	1.2
	γ	–	3.2	4.5	7.5
	k	3.2	1.1	0.47	0.33
	γ	2.8	8.2	19	27

Таблица 2. Влияние содержания органического ингибитора на коррозию стали Ст3 в 1 М H₂SO₄ с добавкой 0.01% NH₄NCS, $t = 20^{\circ}\text{C}$. Продолжительность опытов – 1 сут., k , г/(м²·ч).

Органический ингибитор	k, γ^*	Содержание органического ингибитора			
		0.025%	0.05%	0.1%	0.2%
Трициллин	k	1.6	1.2	1.1	1.1
	γ	8.1	11	11	12
Окситетрациклин	k	1.1	1.0	0.66	0.24
	γ	12	13	20	54
КАПБ	k	0.25	0.20	0.19	0.18
	γ	52	65	68	72

*Скорость коррозии стали Ст3 в 1 М H₂SO₄ составляет 13 г/(м²·ч).

Скорость коррозии стали Ст3 в растворе H₂SO₄ существенно зависит от ее содержания (Таблица 3). При переходе от 0.25 М H₂SO₄ к 2.00 М H₂SO₄ коррозия стали ускоряется в 4.8 раза. Напротив, в средах, ингибированных композициями, различия незначительны. Для всех ингибиторных композиций значение γ растет при

увеличении содержания в растворе кислоты. Следует отметить, что композиция 0.2% трициллина+0.01% NH_4NCS лишь в 1.00–2.00 М H_2SO_4 замедляет коррозии более чем в 10 раз. Для 0.2% окситетрациклина+0.01% NH_4NCS и 0.2% КАПБ+0.01% NH_4NCS высокое защитное действие проявляется во всем диапазоне концентраций H_2SO_4 .

Таблица 3. Влияние содержания кислоты на коррозию стали Ст3 в H_2SO_4 с добавкой смесевых ингибиторов, $t = 20^\circ\text{C}$. Продолжительность опытов – 1 сут., k , г/(м²·ч).

Смесевой ингибитор	k, γ	Содержание H_2SO_4			
		0.25 М	0.50 М	1.00 М	2.00 М
–	k	4.2	6.8	13	20
0.2% Трициллин+0.01% NH_4NCS	k	1.3	1.2	1.1	1.4
	γ	3.2	5.7	12	14
0.2% Окситетрациклин+0.01% NH_4NCS	k	0.21	0.22	0.24	0.28
	γ	20	31	54	71
0.2% КАПБ+0.01% NH_4NCS	k	0.31	0.22	0.18	0.19
	γ	14	31	72	110

Коррозия стали Ст3 в растворе 1.00 М H_2SO_4 несколько замедляется во времени (Таблица 4). При этом удельная массопотеря металла ($\Delta m/S$) после 4 сут. экспозиции стальных образцов в растворе кислоты достигает существенных значений и превышает 1 кг/м². В случае исследуемых добавок эффективную защиту стали обеспечивают 0.2% окситетрациклин+0.01% NH_4NCS и 0.2% КАПБ+0.01% NH_4NCS . В их присутствии потеря массы металла за 7 сут. составляет 62 и 35 г/м², соответственно. В случае добавки 0.2% трициллин+0.01% NH_4NCS эта величина – 375 г/м².

Коррозия стали Ст3 в 1.00 М H_2SO_4 ускоряется с ростом температуры (Таблица 5). Повышение t с 20 до 95°C увеличивает скорость коррозии в 72 раза. В присутствии смесевых добавок она ниже, хотя и растет с повышением t . В аналогичных условиях в присутствии 0.1% трициллина+0.01% NH_4NCS , 0.1% окситетрациклин+0.01% NH_4NCS и 0.1% КАПБ+0.01% NH_4NCS скорость коррозии возрастает в 380, 68 и 110 раз. Несмотря на это, при наличии в растворе кислоты 0.1% окситетрациклин+0.01% NH_4NCS и 0.1% КАПБ+0.01% NH_4NCS коррозия стали снижена в 25–58 и 13–66 раз. Наиболее интересный результат в горячих растворах 1.00 М H_2SO_4 демонстрирует смесь окситетрациклин+ NH_4NCS . Максимальная k , наблюдаемая в ее присутствии при $t \leq 80^\circ\text{C}$, составляет 11 г/(м²·ч), что является практически важным результатом. При этом, временный перегрев раствора кислоты до $t = 95^\circ\text{C}$ не приводит существенному ускорению коррозии, сохраняя ингибиторную защиту металла.

Таблица 4. Влияние времени экспонирования образцов в растворе кислоты на коррозию стали Ст3 в 1 М H₂SO₄ и 1 М H₃PO₄ с добавкой смесевых ингибиторов. $t = 20^{\circ}\text{C}$, $\Delta m/S$, г/м²; k , г/(м²·ч).

Смесевой ингибитор	$\Delta m/S$, k, γ	Времени экспонирования образцов в растворе кислоты, сут				
		0.25	1	2	4	7
1.00 M H ₂ SO ₄						
—	$\Delta m/S$	76	312	583	1100	1850
	k	13	13	12	11	11
	$\Delta m/S$	9.0	26	30	55	375
	k	1.5	1.1	0.63	0.57	2.2
	γ	8.7	12	19	19	5.0
0.2% трицелин+0.01% NH ₄ NCS	$\Delta m/S$	2.8	5.8	29	45	62
	k	0.47	0.24	0.60	0.47	0.37
	γ	26	54	20	23	30
0.2% окситетрациклин+0.01% NH ₄ NCS	$\Delta m/S$	3.8	4.3	15	21	35
	k	0.63	0.18	0.31	0.22	0.21
	γ	19	72	39	50	52
1.00 M H ₃ PO ₄						
—	$\Delta m/S$	44	216	430	700	780
	k	7.3	9.0	9.0	7.3	4.7
	$\Delta m/S$	7.8	26	44	50	59
	k	1.3	1.1	0.92	0.52	0.35
	γ	5.6	8.2	9.8	14	13
0.1% трицелин+0.01% NH ₄ NCS	$\Delta m/S$	3.7	11	19	31	34
	k	0.61	0.47	0.40	0.32	0.20
	γ	12	19	23	23	24
0.1% окситетрациклин+0.01% NH ₄ NCS	$\Delta m/S$	2.8	7.9	12	17	20
	k	0.47	0.33	0.25	0.18	0.12
	γ	16	27	36	41	39

Таблица 5. Влияние температуры на коррозию стали Ст3 в 1 М H₂SO₄ и 1 М H₃PO₄ с добавкой смесевых ингибиторов. Продолжительность опытов – 0.25 сут., k , г/(м²·ч).

Смесевой ингибитор	Δm , k, γ	Температура, °C				
		20	40	60	80	95
1.00 M H ₂ SO ₄						
—	k	13	40	190	510	940
0.1% трицелин+0.01% NH ₄ NCS	k	1.5	12	97	270	570
	γ	8.7	3.3	2.0	1.9	1.6
0.1% окситетрациклин+0.01% NH ₄ NCS	k	0.50	1.6	3.3	11	34
	γ	26	25	58	46	28
0.1% КАПБ+0.01% NH ₄ NCS	k	0.67	1.5	2.9	16	73
	γ	19	27	66	32	13
1.00 M H ₃ PO ₄						
—	k	7.3	23	73	210	340
0.1% трицелин+0.01% NH ₄ NCS	k	1.3	3.8	9.8	41	130
	γ	5.6	6.1	7.4	5.1	2.6
0.1% окситетрациклин+0.01% NH ₄ NCS	k	0.61	0.92	3.1	4.8	10
	γ	12	25	24	44	34
0.1% КАПБ+0.01% NH ₄ NCS	k	0.47	0.50	2.3	9.9	30
	γ	16	46	32	21	11

Таблица 6. Эффективные энергии активации коррозию стали Ст3 в 1 М H₂SO₄ и 1 М H₃PO₄. Продолжительность опытов – 0.25 сут., $E_{\text{акт}}$, кДж/моль.

Смесевой ингибитор	Коррозионная среда	
	1.00 М H ₂ SO ₄	1.00 М H ₃ PO ₄
–	53	47
0.1% трицелин+0.01% NH ₄ NCS	72	54
0.1% окситетрациклин+0.01% NH ₄ NCS	48	34
0.1% КАПБ+0.01% NH ₄ NCS	54	52

Анализ зависимостей скорости коррозии стали Ст3 в 1 М H₂SO₄ от температуры представленных в координатах $\ln k - 1/T$ позволил рассчитать эффективные энергии активации ($E_{\text{акт}}$) рассматриваемого процесса (Таблица 6, Рисунок 1). В фоновой 1.00 М

H_2SO_4 она составила 53 кДж/моль. Добавки трициллина+ NH_4NCS существенно повышает значение $E_{\text{акт}}$, что указывает на то, что в основе его ингибиторного действия лежит изменение им механизма коррозионного процесса. Добавка КАПБ+ NH_4NCS не изменяет $E_{\text{акт}}$ коррозии, что является следствием преимущественно блокировочного действия смесового ингибитора. Смесь окситетрациклин+ NH_4NCS снижает параметр $E_{\text{акт}}$, смещая его к области значений характерных для процессов, протекающих с диффузионным контролем.

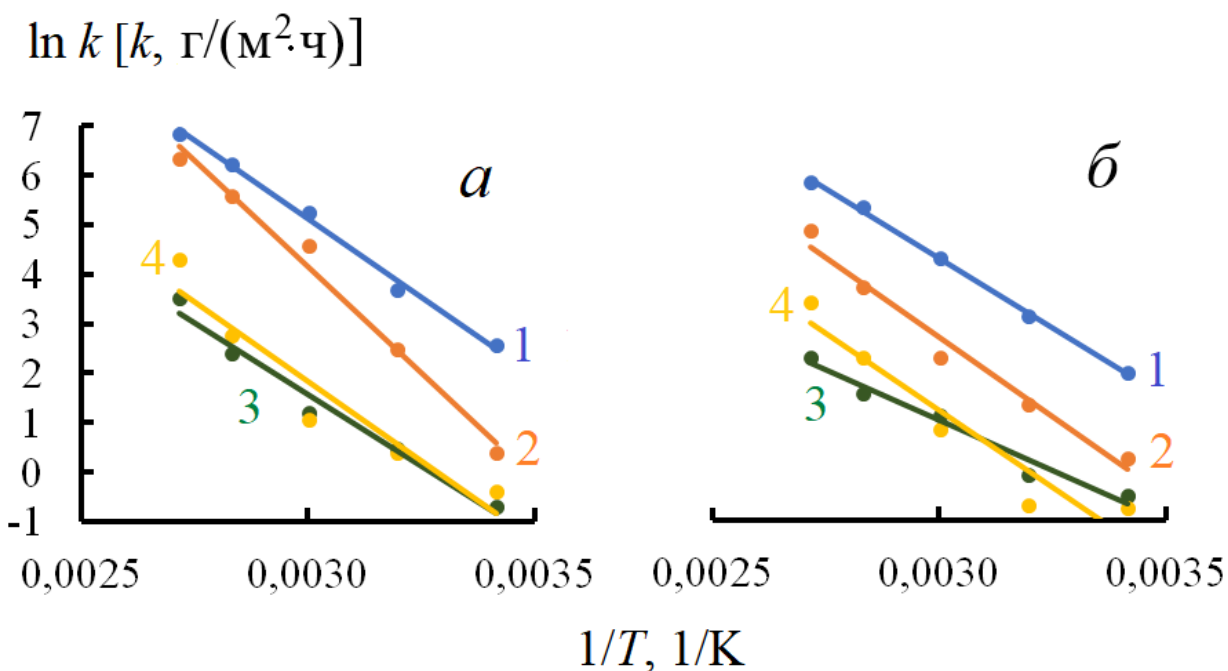


Рисунок 1. Зависимость логарифма скорости коррозии стали Ст3 в 1.00 М H_2SO_4 (а) и 1.00 М H_3PO_4 (б) от обратной температуры. 1 – без добавок, 2 – 0.1% трициллин+0.01% NH_4NCS , 3 – 0.1% окситетрациклин+0.01% NH_4NCS , 4 – 0.1% КАПБ+0.01% NH_4NCS .

Таким образом, на основе окситетрациклина разработан высокоэффективный смесовой ингибитор, позволяющий защищать низкоуглеродистую сталь в растворах H_2SO_4 с широким диапазоном концентраций ($C=0.25\text{--}2\text{ М}$) и температур ($t=20\text{--}80^\circ\text{C}$). Смесовой ингибитор окситетрациклин+ NH_4NCS сопоставим в эффективности с аналогичным продуктом, созданным на основе промышленного ПАВ (КАПБ+ NH_4NCS).

Фосфорная кислота

В 1.00 М H_3PO_4 (20°C) индивидуальные добавки исследуемых продуктов слабо замедляют коррозию низкоуглеродистой стали (Таблица 1). Их защитное действие снижается в ряду: КАПБ>окситетрациклин>трициллин. Ни один из исследуемых индивидуальных продуктов не обеспечивает снижения скорости коррозии стали Ст3 в 10 раз. Более существенную защиту металла обеспечивают композиции

органических добавок в присутствии 0.01% NH_4NCS . Сам NH_4NCS замедляет коррозию стали в 2.8 раз. Смеси 0.1% трициллина+0.01% NH_4NCS , 0.1% окситетрациклина+0.01% NH_4NCS и 0.1% КАПБ+0.01% NH_4NCS обеспечивают существенно большие защитные эффекты в сравнении с 0.01% NH_4NCS . Самый низкий защитный эффект ($\gamma = 8.2$) наблюдается для добавки 0.1% трициллина+0.01% NH_4NCS .

Коррозионные потери стали Ст3 в фоновой 1.00 М H_3PO_4 , при длительных коррозионных испытаниях, существенно ниже, чем в 1.00 М H_2SO_4 (Таблица 4). Удельная массопотеря образцов металла после 4 суток воздействия раствора кислоты превышает 0.7 кг/м². В этих условиях достаточно эффективную защиту стали обеспечивают 0.1% окситетрациклина+0.01% NH_4NCS и 0.1% КАПБ+0.01% NH_4NCS . В их присутствии массопотеря образцов за 7 суток составляет 34 и 20 г/м². В фоновой среде аналогичный показатель составляет 780 г/м².

Добавки 0.1% окситетрациклина+0.01% NH_4NCS и 0.1% КАПБ+0.01% NH_4NCS эффективно замедляют коррозию стали Ст3 в 1.00 М H_3PO_4 с широким диапазоном температур ($t = 20\text{--}95^\circ\text{C}$) (Таблица 5). Интересный результат позволяет получить добавка 0.1% окситетрациклина+0.01% NH_4NCS , которая в исследованном диапазоне температур ($t \leq 95^\circ\text{C}$) обеспечивает максимальную скорость коррозии стали равную 10 г/(м²·ч).

В фоновой 1.00 М H_3PO_4 рассчитанная E_{act} составляет 47 кДж/моль (Таблица 6, Рисунок 1). Добавки трициллин+ NH_4NCS и КАПБ+ NH_4NCS существенно повышают значение E_{act} . Можно предположить, что их ингибирующее действие связано с изменением механизма коррозионного процесса. Как и в растворе H_2SO_4 смесь окситетрациклин+ NH_4NCS снижает параметр E_{act} , смещая его к области значений характерных для процессов, протекающих с диффузионным контролем.

На основе доступного сырья – антибиотик группы тетрациклинов – разработан эффективный смесевой ингибитор коррозии низкоуглеродистых сталей в растворах H_2SO_4 и H_3PO_4 . Полученный результат важен с практической точки зрения, поскольку, помимо разработки нового ингибитора коррозии, появляется достаточно простой путь утилизации этого фармацевтического препарата в случае истечения его срока годности. Кроме этого, расширяется потенциальная сырьевая база для производства ингибиторов коррозии. Объем рынка тетрациклиновых препаратов на территории Российской Федерации достаточно обширный [36]. Они широко применяются в ветеринарии для лечения сельскохозяйственных животных [37].

Выводы

1. Разработан композиционный ингибитор окситетрациклин+ NH_4NCS , способный обеспечить эффективную длительную защиту низкоуглеродистой стали в растворах H_2SO_4 с широким диапазоном концентрации кислоты (0.25–2.00 М) и температур (20–80°C).

2. Смесь 0.1% окситетрациклин+0.01% NH_4NCS существенно замедляет коррозию низкоуглеродистой стали в 1.00 М H_3PO_4 при температурах до 95°C, обеспечивая $k \leq 10 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.
3. Композиция окситетрациклин+ NH_4NCS сопоставима по эффективности ингибирования коррозии низкоуглеродистой стали в растворах H_2SO_4 и H_3PO_4 с аналогичным смесевым ингибитором, созданным на основе промышленного ПАВ – кокамидопропил бетаина.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. Ya.G. Avdeev, Inhibitory protection of metals in acid solutions by pharmaceuticals. A critical review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 4, 2543–2569. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-4-35](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-4-35)
2. G. Gece, Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, 3873–3898. doi: [10.1016/j.corsci.2011.08.006](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.006)
3. R.K. Pathak and P. Mishra, Drugs as Corrosion Inhibitors: A Review, *International Journal of Science and Research*, 2016, **5**, no. 4, 671–677.
4. S. Tanwer and S.K. Shukla, Recent advances in the applicability of drugs as corrosion inhibitor on metal surface: A review, *Current Res. Green Sustainable Chem.*, 2022, **5**, 100227. doi: [10.1016/j.crgsc.2021.100227](https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100227)
5. L.T. Popoola, Progress on pharmaceutical drugs, plant extracts and ionic liquids as corrosion inhibitors, *Heliyon*, 2019, **5**, e01143. doi: [10.1016/j.heliyon.2019.e01143](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01143)
6. S. Sharma, R. Ganjoo, S. Kumar and A. Kumar, Evaluation of Drugs as Corrosion Inhibitors for Metals: A Brief Review, *Advances in Chemical, Bio and Environmental Engineering. CHEMBIOEN 2021. Environmental Science and Engineering*, Springer, Cham. Eds. J.K. Ratan, D. Sahu, N.N. Pandhare, A. Bhavanam, 2022. doi: [10.1007/978-3-030-96554-9_71](https://doi.org/10.1007/978-3-030-96554-9_71)
7. N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, M.L. Dan, D.A. Duca and V.L. Ordodi, Efficiency of Expired Drugs Used as Corrosion Inhibitors: A Review, *Materials*, 2023, **16**, 5555. doi: [10.3390/ma16165555](https://doi.org/10.3390/ma16165555)
8. C. Verma, M.A. Quraishi and K.Y. Rhee, Present and emerging trends in using pharmaceutically active compounds as aqueous phase corrosion inhibitors, *J. Mol. Liq.*, 2021, **328**, 115395. doi: [10.1016/j.molliq.2021.115395](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115395)
9. M.A. Quraishi and D.S. Chauhan, Drugs as Environmentally Sustainable Corrosion Inhibitors, *ACS Symposium Series*, 2021, **1404**, 1–17. doi: [10.1021/bk-2021-1404.ch001](https://doi.org/10.1021/bk-2021-1404.ch001)
10. S. Sharma and A. Kumar, Recent advances in metallic corrosion inhibition: A review, *J. Mol. Liq.*, 2021, **322**, 114862. doi: [10.1016/j.molliq.2020.114862](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114862)

-
11. R.C. Nduma, O.S.I. Fayomi, M.O. Nkiko, A.O. Inegbenebor, N.E. Udoeye, O. Onyisi, O. Sanni and J. Fayomi, Review of metal protection techniques and application of drugs as corrosion inhibitors on metals, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2021, **1107**, 012023. doi: [10.1088/1757-899X/1107/1/012023](https://doi.org/10.1088/1757-899X/1107/1/012023)
 12. C. Verma, D.S. Chauhan and M.A. Quraishi, Drugs as environmentally benign corrosion inhibitors for ferrous and nonferrous materials in acid environment: An overview, *JMES*, 2017, **8**, no. 11, 4040–4051.
 13. M.J. Baari and C.W. Sabandar, A Review on Expired Drug-Based Corrosion Inhibitors: Chemical Composition, Structural Effects, Inhibition Mechanism, Current Challenges, and Future Prospects, *Indones. J. Chem.*, 2021, **21**, no. 5, 1316–1336. doi: [10.22146/ijc.64048](https://doi.org/10.22146/ijc.64048)
 14. C.N. Njoku, B.N. Enendu, S.J. Okechukwu, N. Igboko, S.O. Anyikwa, A.I. Ikeuba, I.B. Onyeachu, I.-I.N. Etim and D.I. Njoku, Review on anti-corrosion properties of expired antihypertensive drugs as benign corrosion inhibitors for metallic materials in various environments, *Results in Engineering*, 2023, **18**, 101183. doi: [10.1016/j.rineng.2023.101183](https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101183)
 15. G.K. Shamnamol, K.P. Sreelakshmi, G. Ajith and J.M. Jacob, Effective utilization of drugs as green corrosion inhibitor – A review, *AIP Conf. Proc.*, 2020, **2225**, 070006. doi: [10.1063/5.0005931](https://doi.org/10.1063/5.0005931)
 16. A.M. El-Shamy and S.M. Mouneir, Medicinal Materials as Eco-friendly Corrosion Inhibitors for Industrial Applications: A Review, *J. Bio. Tribo. Corros.*, 2023, **9**, 3. doi: [10.1007/s40735-022-00714-9](https://doi.org/10.1007/s40735-022-00714-9)
 17. M.A.I. Al-Hamid, S.B. Al-Baghdadi, T.S. Gaaz, A.A. Khadom, E. Yousif and A. Alamiery, Green chemistry solutions: Harnessing pharmaceuticals as environmentally friendly corrosion inhibitors: A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 2, 630–670. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-2-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-2-1)
 18. S.R. Al-Mhyaw, Application of expired Tramadol medicinal drug for corrosion inhibition of steel in acidic environment: Analytical, kinetic, and thermodynamic studies, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 3, 1282–1302. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-3-22](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-22)
 19. Ya.G. Avdeev and Yu.I. Kuznetsov, Acid corrosion of metals and its inhibition. A critical review of the current problem state, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 1, 111–141. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-1-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-1-6)
 20. М.В. Тюрина, Е.Н. Юрасова, Я.Г. Авдеев и Ю.И. Кузнецов, Защита низкоуглеродистой стали в растворах минеральных кислот медицинскими препаратами трифенилметанового ряда, *Коррозия: материалы, защита*, 2017, № 9, 37–46.

-
21. Y. Liang, C. Wang, J.S. Li, L.J. Wang and J.J. Fu, The Penicillin Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution: Experimental and Theoretical Studies, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, **10**, no. 10, 8072–8086. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)11077-7](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)11077-7)
 22. S.B. Uakkaz, R. Zerdoumi, K. Oulmi, D. Mellahi and G.M. Andreadis, Electrochemical Study of Penicillin-G as a Corrosion Inhibitor for Fe-19Cr Stainless Steel in Hydrochloric Acid, *Port. Electrochim. Acta*, 2017, **35**, no. 4, 211–224. doi: [10.4152/pea.201704211](https://doi.org/10.4152/pea.201704211)
 23. S.K. Shukla, A.K. Singh, I. Ahamad and M.A. Quraishi, Streptomycin: A commercially available drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution, *Materials Letters*, 2009, **63**, nos. 9–10, 819–822. doi: [10.1016/j.matlet.2009.01.020](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.01.020)
 24. Y. Li, R. Miao, Y. Li, X. Peng and L. Niu, Corrosion inhibition of two tetracycline-based expired antibiotics as eco-friendly inhibitors for mild steel in 1M HCl solution, *Materials and Corrosion*, 2024. doi: [10.1002/maco.202314030](https://doi.org/10.1002/maco.202314030)
 25. Ya.G. Avdeev and Yu.I. Kuznetsov, Inhibitory protection of steels from high-temperature corrosion in acid solutions. A review. Part 1, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 2, 394–426. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-2-2](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-2)
 26. C. Verma, M.A. Quraishi and E.E. Ebenso, Corrosive electrolytes, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 4, 1261–1276. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-4-5](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-5)
 27. A. Ouarga, T. Zirari, S. Fashu, M. Lahcini, H. Ben Youcef and V. Trabadelo, Corrosion of iron and nickel based alloys in sulphuric acid: Challenges and prevention strategies, *J. Mater. Res. Technol.*, 2023, **26**, 5105–5125. doi: [10.1016/j.jmrt.2023.08.198](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.08.198)
 28. G. Pracht and N. Perschnick, A Material Challenge – Pumps in Sulphuric Acid Application, *Procedia Engineering*, 2016, **138**, 421–426. doi: [10.1016/j.proeng.2016.02.101](https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.02.101)
 29. J.A. Richardson, 2.23 – Corrosion in Sulfuric Acid, in *Shreir's Corrosion*, Eds. S. Lyon, T. Richardson, B. Cottis, R. Lindsay, D. Scantlebury, H. Stott, M. Graham, Elsevier, 2010, 1226–1249. doi: [10.1016/B978-044452787-5.00180-3](https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00180-3)
 30. J.A. Richardson and A.A. Abdullahi, Corrosion in Sulfuric Acid, in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2017, 24 p. doi: [10.1016/B978-0-12-803581-8.10517-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10517-X)
 31. Ya.G. Avdeev, Protection of metals in phosphoric acid solutions by corrosion inhibitors. A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, no. 4, 760–798. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-1)
 32. Ya.G. Avdeev, M.V. Tyurina and Yu.I. Kuznetsov, Protection of low-carbon steel in phosphoric acid solutions by mixtures of a substituted triazole with sulfur-containing compounds, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2014, **3**, no. 4, 246–253. doi: [10.17675/2305-6894-2014-3-4-246-253](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-4-246-253)

-
33. Ya.G. Avdeev, A.V. Panova, V.V. Al'brandt, K.L. Anfilov, A.G. Berezhnaya and T.A. Vagramyan, Inhibitory protection of low-carbon steel in solutions of hydrochloric, sulfuric, and phosphoric acids, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 1, 508–525. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-1-25](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-1-25)
34. В.П. Григорьев и В.В. Богинская, Кислотная коррозия железа в присутствии смесей анионных добавок и соединений реакционного ряда производных о-оксиазометина с нуклеофильными заместителями, *Защита металлов*, 2006, **42**, № 6, 627–631.
35. Ya.G. Avdeev, T.E. Andreeva and K.L. Anfilov, Effect of some organic surfactants on the corrosion behavior of low-carbon steel in hydrochloric acid solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 3, 1052–1064. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-3-15](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-3-15)
36. А.А. Халимова, Обзор рынка антибиотиков и оценка перспектив его развития, *Medical & pharmaceutical journal «Pulse»*, 2023, **25**, № 2, 77–83. doi: [10.26787/nydha-2686-6838-2023-25-2-77-83](https://doi.org/10.26787/nydha-2686-6838-2023-25-2-77-83)
37. М.С. Мирошникова, Тетрациклиновые антибиотики в животноводстве и ветеринарии, *Шаг в науку*, 2021, № 2. 10–20.

Protection of steel in acid solutions by an oxytetracycline-based inhibitor

Ya.G. Avdeev,^{1,*} K.L. Anfilov² and T.E. Andreeva¹

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, 31-4, Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia

²Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «Bauman Moscow State Technical University», Basmanniy municipal district, 2-ya Baumanskaya Street, 5-1, 105005 Moscow, Russia

*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Abstract

An effective inhibitor of corrosion of St3 steel in solutions of sulfuric and phosphoric acids has been developed based on the pharmaceutical drug for veterinary purposes – oxytetracycline. It has been established that in individual form this pharmaceutical preparation does not provide significant protection of steel in the studied environments. Its use in the form of a two-component mixture with NH_4NCS is more promising. A composite inhibitor of 0.1–0.2% oxytetracycline+0.01% NH_4NCS has been proposed, which is capable of providing effective long-term protection of steel in H_2SO_4 solutions with a wide range of acid concentrations (0.25–2.00 M) and temperatures $t = 20\text{--}80^\circ\text{C}$. This mixture significantly slows down corrosion of low-carbon steel in 1.00 M H_3PO_4 at temperatures up to 95°C . The developed composition is no worse in its effectiveness in inhibiting steel corrosion in H_2SO_4 and H_3PO_4 solutions in comparison with similar mixed inhibitors created on the basis of an industrial surfactant – cocamidopropyl betaine and a veterinary drug – tricillin.

Keywords: acid corrosion, corrosion inhibitors, pharmaceuticals, low-carbon steel, sulfuric acid, phosphoric acid, oxytetracycline.