УДК 620.197.3

ЗАЩИТА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ СМЕСЕВЫМИ ИНГИБИТОРАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА[1]

Я.Г. Авдеев* и Т.Э. Андреева

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071,
**E-mail: avdeevavdeev@mail.ru*

Аннотация

Изучена коррозия низкоуглеродистой стали в 2 М HCl в диапазоне температур t = 25–95°C. Для этой среды рассмотрена возможность создания смесевых ингибиторов коррозии (ИК), содержащих поверхностно-активные вещества (ПАВ) – катамин АБ и кокамидопропилбетаин (КАПБ). Показано, что для создания эффективных ИК стали в 2 М HCl перспективны композиции катамин АБ + уротропин и КАПБ + уротропин. Оптимальное общее содержание смесевых ИК в агрессивной среде составляет 5 мМ. Мольное соотношение ПАВ и уротропина в смесевом ИК составляет 1:9. Композиция 0,5 мМ КАПБ + 4,5 мМ уротропина эффективно замедляет коррозию стали 08ПС в 2 М HCl при t≤60°C, обеспечивая скорость коррозии стали не выше 3,9 г/(м^2·ч). При t = 60°C коррозия стали замедляется в 27 раз. Сильнее тормозит коррозию стали композиция 0,5 мМ катамина АБ + 4,5 мМ уротропина. Существенное снижение скорости коррозии стали в ее присутствии наблюдается при t≤80°C, когда она не превышает 6,9 г/(м^2·ч). Коррозионный процесс при t = 80°C тормозится в 90 раз. Отмечается, что замена однокомпонентных ИК двухкомпонентными смесями позволяет повысить эффективность защиты сталей и снизить расход наиболее дорогих компонентов, используемых для их производства.

Ключевые слова: *кислотная коррозия, низкоуглеродистая сталь, ингибиторы коррозии, соляная кислота, катамин АБ, кокамидопропилбетаин, уротропин.*

Поступила в редакцию 11.02.2024 г.; После доработки 14.02.2024 г.; Принята к публикации 15.02.2024 г.

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-1-60-74

[1] Исследование выполнено в рамках НИОКТР (2022-2024 гг): «Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления» (регистрационный номер в ЕГИСУ 122011300078-1, инвентарный номер FFZS-2022-0013).

Введение

Растворы соляной кислоты широко применяются на современных предприятиях для удаления с поверхности стального оборудования и изделий различных минеральных образований (термическая окалина, ржавчина, солеотложения). Для защиты сталей, контактирующих с растворами HCl, применяют ингибиторы коррозии (ИК) [1].

Ассортимент соединений, рекомендованных для защиты сталей в растворах HCl, обширен [2], но только незначительная их часть может быть использована в качестве промышленных ИК. При производстве промышленных ИК важно, чтобы они изготавливались из доступного и дешевого сырья, выпуск которого осуществляется постоянно. В период нестабильности мировой экономической системы выпуск и экспорт на мировой рынок многих химических соединений может сократиться или прекратится полностью. В таких условиях необходимо провести поиск соединений потенциально пригодных в качестве сырья для производства ИК. Ранее в качестве такой перспективной группы соединений нами исследованы красители трифенилметанового ряда выпуск которых налажен в большом объеме [3].

Важной группой промышленных продуктов, широко представленных на мировом рынке, являются поверхностно-активные вещества (ПАВ) [4–10]. Структура ПАВ включает гидрофобную и гидрофильную группу. В зависимости от структуры гидрофобной группы их классифицируют:

• *Анионные.* Поверхностно-активная часть молекулы несет отрицательный заряд. Например, $[H_3C–(CH_2)_{11}–COO^–]Na^+$, имеет длинную гидрофобную цепь, несущую отрицательный заряд [11].

• *Неионогенные*. Поверхностно-активная часть молекулы, по-видимому, не несет заряда. Пример: $H_3C–(CH_2)_{11}–O–(CH_2CH_2O)_7–H$ [12].

• *Катионные*. Поверхностно-активная часть молекулы несет положительный заряд. Пример: $[H_3C–(CH_2)_{11}–N^+(CH_3)_3]Cl^–$ [13].

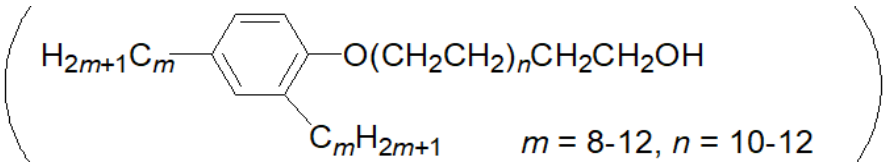
• *Амфотерные (Цвиттер-ионы)*. Поверхностно-активная часть молекулы может нести положительный или отрицательный заряд или и то, и другое, в зависимости от условий. Пример: $H_3C–(CH_2)_{11}–N^+(CH_3)_2–CH_2–COO^–$ [14].

Выделяют также *специальные* [15] и *полимерные* [16] ПАВ. В качестве ИК металлов в жидкофазных агрессивных средах широко исследуются ПАВ различной структуры [17–20].

В качестве перспективного сырья для создания ИК стали в растворах HCl нами рассмотрены два продукта – катамин АБ (49–51% водный раствор смеси алкилбензилдиметиламмоний хлоридов $[H_3C–(CH_2)_n–N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl^–$, где n = 9–17) и кокамидопропилбетаин (46–48% водный раствор лаурамидопропилбетаина $H_3C–(CH_2)_{10}–CO–NH–(CH_2)_3–N^+(CH_3)_2–CH_2–COO^–$) (таблица 1). Первый ПАВ является катионный, второй – амфотерным. Катамин АБ [21–24] и сходные с ним по структуре соединения [25–28] ранее исследовались в качестве ИК стали в растворах

соляной и серной кислот, а также в водных минерализованных средах. Кокамидопропилбетаин (КАПБ) получают на основании природного сырья – кокосового масла [29, 30], его применяют при создании моющих средств [31, 32]. Приводятся данные исследований по влиянию этого ПАВ на организм человека и окружающую среду [33–35]. КАПБ менее исследован в качестве ИК, чем катамин АБ. Приводятся сведения [36], что он более эффективен при защите углеродистой стали в пластовой воде в сравнении с кокамид диэтаноламином и хлоридом цетилтриметиламмония.

В качестве объектов сравнения исследованы доступные нам соединения, относящиеся к анионным и неионогенным ПАВ (таблица 1). Первая группа представлена лаурилсаркозинат натрия ($[H_3C–(CH_2)_{10}–CO–N(CH_3)–CH_2–COO^–]Na^+$, ЛСН), олеилсаркозинат натрия ($[H_3C–(CH_2)_7–HC=CH–(CH_2)_7–CO–N(CH_3)–CH_2–COO^–]Na^+$, ОСН) и додецилбензолсульфонат натрия ($[H_3C–(CH_2)_{11}–C_6H_4–SO_3^–]Na^+$, ДБСН). ДБСН известен как замедлитель коррозии малоуглеродистые стали в кислых сульфатных средах [37]. Вторая группа ПАВ представлена вспомогательным веществом ОП-10:



Добавка ОП-10 вместе с азотсодержащими соединениями входит в состав смесевых ИК сталей в растворах HCl [38]. Кроме этого, в качестве добавки, способной улучшить защитное действие ПАВ при коррозии сталей, исследовано азотсодержащее соединение – уротропин ($C_6H_{12}N_4$). Уротропин известный ИК сталей в растворах кислот, компонент смесевых ИК, сырье для химического синтеза ИК, включая промышленно выпускаемые [38–47].

В настоящем исследовании следует рассмотреть возможность защиты стали в солянокислых растворах не только с применением индивидуальных ПАВ, но и проанализировать перспективы использования смесевых ИК. Такой подход важен, поскольку часто позволяет снизить расход наиболее дорогостоящих компонентов, входящих в смесевой ИК, без существенного снижения защитного эффекта. Иногда для таких ИК защитное действие может быть выше, чем для наиболее эффективного индивидуального компонента.

Методика эксперимента

Исследования проводили на низкоуглеродистой стали 08ПС следующего состава (в % по массе): C – 0,08; Mn – 0,5; Si – 0,11; P – 0,035; S – 0,04; Cr – 0,1; Ni – 0,25; Cu – 0,25; As – 0,08). Скорость её коррозии в 2 М HCl определяли по потере массы образцов ленты размером 50×20×0,5 мм (не менее 3 образцов на точку) из расчета 50 мл

раствора кислоты на образец. Продолжительность опытов – 2 ч. Перед опытом образцы зачищали на абразивном круге (ISO 9001, зернистость 60) и обезжиривали ацетоном.

Скорость коррозии рассчитывают по потере массы образцов металла:

$$k = (m_0 - m_\tau) / (S \cdot \tau),$$

где m_0 – масса образца металла до коррозионного испытания; m_τ – масса образца металла после коррозионного испытания; S – площадь образца металла; τ – время коррозионного испытания.

О влиянии ингибиторов на коррозию стали судили по величинам степени торможения и коэффициента ингибирования. Степень торможения вычисляли по уравнению:

$$Z = [(k_0 - k_{ин}) / k_0] \cdot 100\%,$$

где k_0 и $k_{ин}$ – скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой. Коэффициент торможения коррозии определяли по формуле:

$$\gamma = k_0 / k_{ин}.$$

Для количественной оценки влияния компонентов смесевых ИК сопоставляли произведение коэффициентов торможения коррозии индивидуальными компонентами смеси ($\Pi\gamma_i$) с аналогичной величиной, измеренной в присутствии соответствующей смеси ($\gamma_{см}$). В случае, если коэффициент взаимовлияния m компонентов

$$K_m = \gamma_{см} / (\Pi\gamma_i)$$

больше 1, то говорят об усилении защитного действия компонентов, если меньше 1 – об ослаблении [2].

Растворы готовили с использованием HCl (х.ч.) и дистиллированной воды. Базовая концентрация ПАВ составляла 5 мМ. Концентрации ПАВ в растворах HCl приведены в пересчете на действующее вещество.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В 2 М HCl (60°С) коррозия стали 08ПС протекает с высокой скоростью, составляющей 105 г/(м^2·ч). В этих условиях только для трех исследованных продуктов (катамин АБ, КАПБ и уротропин) происходит снижение скорости коррозии стали в 10 раз (таблица 1). Среди выбранных соединений только катамин АБ обеспечивает скорость коррозии ниже 5 г/(м^2·ч). Добавки анионных и неионогенных ПАВ слабо замедляют коррозию стали.

Эквимолярные добавки смесей исследуемых веществ с катионными и амфотерными ПАВ (катамин АБ и КАПБ) показали более хорошие результаты, чем

индивидуальные вещества (таблица 2). Однако, для всех исследованных смесей наблюдается антагонизм действия компонентов (K_m<1). При прочих равных условиях смеси, содержащие катамин АБ, обеспечивают лучшую защиту стали в сравнении со смесями, содержащими КАПБ. С нашей точки зрения, для дальнейших исследований интересны композиции катамин АБ + уротропин и КАПБ + уротропин, которые, несмотря на формальный антагонизм действия компонентов, дают наиболее хорошее замедление коррозии стали в соответствующих сериях смесей. Необходимо оговориться, что высокий защитный эффект обеспечивает композиция катамин АБ + КАПБ, но ее изучение мало перспективно, поскольку, с экономической точки зрения, для создания смесевых ИК более перспективен относительно дешёвый уротропин.

Таблица 1. Влияние ПАВ ($C_{ин}$ = 5 мМ) на скорость коррозии стали 08ПС в 2 М HCl (k) и коэффициенты торможения коррозии (γ). t = 60°C

№	ПАВ	Абревиатура	k, г/(м^2·ч)	γ*
1	Кокамидопропилбетаин	КАПБ	8,4	13
2	Катамин АБ	Катамин АБ	3,1	34
3	Лауроилсаркозинат натрия	ЛСН	25	4,2
4	Олеоилсаркозинат натрия	ОСН	17	6,2
5	Додецилбензолсульфонат натрия	ДБСН	59	1,8
6	Вспомогательное вещество ОП-10	ОП-10	23	4,6
7	Уротропин	-	10	11
* скорость коррозии стали 08ПС в 2 М HCl составляет 105 г/(м^2·ч).				

Таблица 2. Влияние смесей ПАВ ($C_{см}$ = 5 мМ, мольное соотношение компонентов 1:1) на скорость коррозии стали 08ПС в 2 М HCl (k), коэффициенты торможения коррозии (γ) и коэффициенты взаимного влияния компонентов ингибирующей смеси (K_m). t = 60°C

№	ПАВ	Кокамидопропил бетаин			Катамин АБ		
		k, г/(м^2·ч)	γ*	K_m	k, г/(м^2·ч)	γ*	K_m
1	Кокамидопропилбетаин	-	-	-	3,4	31	0,07
2	Катамин АБ	3,4	31	0,07	-	-	-
3	Лауроилсаркозинат натрия	9,4	11	0,20	2,9	36	0,25
4	Олеоилсаркозинат натрия	6,7	16	0,20	2,5	42	0,20
5	Додецилбензолсульфонат натрия	10	11	0,47	3,0	35	0,57
6	Вспомогательное вещество ОП-10	9,0	12	0,20	2,8	38	0,25
7	Уротропин	4,5	23	0,16	2,4	44	0,12
* скорость коррозии стали 08ПС в 2 М HCl составляет 105 г/(м^2·ч).							

Изучение влияния мольного соотношения компонентов в смесях катамин АБ + уротропин и КАПБ + уротропин на коррозию стали 08 ПС в 2 М HCl (60°С) показало (рисунки 1 и 2), что, при прочих равных условиях, композиции катамин АБ + уротропин превосходят смеси КАПБ + уротропин в эффективности замедления коррозии. Для обеих композиций при суммарном содержании ИК 5 мМ максимум эффективности наблюдается для смесей, содержащих 0,1÷1 мМ катамина АБ или КАПБ. Для такого соотношения компонентов в смеси антагонизм их действия минимален (рисунок 3). Для дальнейшего исследования нами выбраны смеси 0,5 мМ катамин АБ + 4,5 мМ уротропина и 0,5 мМ КАПБ + 4,5 мМ уротропина.

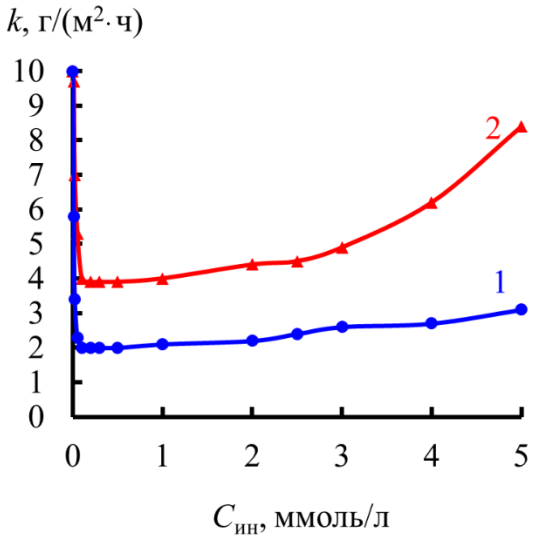


Рисунок 1. Изменение скорости коррозии стали 08ПС в 2 М HCl, содержащей 5 мМ смеси катамин АБ + уротропин (*1*) или КАПБ + уротропин (*2*), в зависимости от концентрации катамина АБ или КАПБ. *t* = 60°С

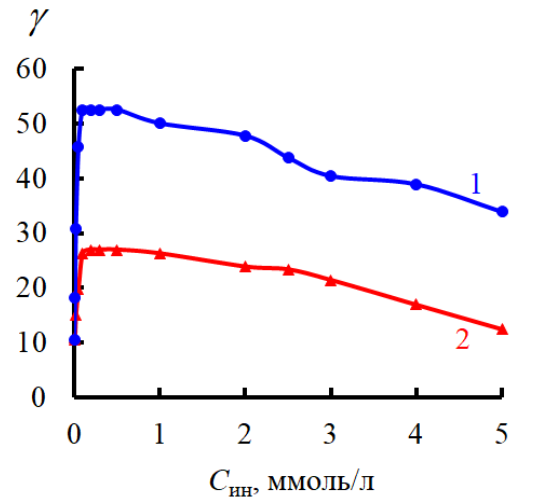


Рисунок 2. Изменение коэффициента торможения коррозии стали 08ПС в 2 М HCl, содержащей 5 мМ смеси катамин АБ + уротропин (*1*) или КАПБ + уротропин (*2*), в зависимости от концентрации катамина АБ или КАПБ. *t* = 60°С

В растворе 2 М HCl зависимость степени защиты стали от логарифма концентрации смесевого ИК (катамин АБ + уротропин и КАПБ + уротропин, мольное соотношение компонентов 1:9) имеет S-образный характер (рисунок 4). Судя по характеру этой зависимости, при содержании в растворе 0,25 мМ ингибиторных композиций на металле наблюдается предельное заполнение поверхности металла молекулами ИК.

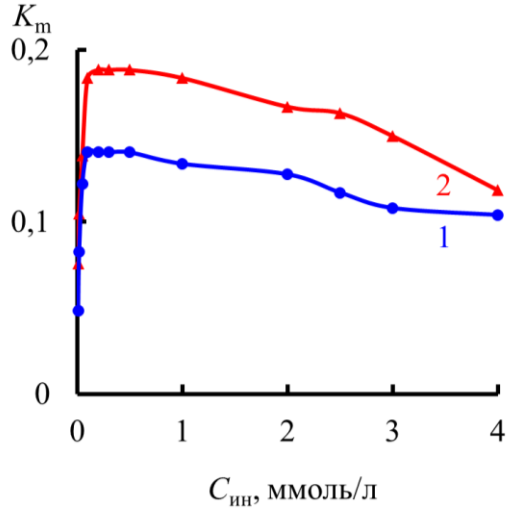


Рисунок 3. Изменение коэффициента взаимовлияния компонентов ингибиторной композиции при коррозии стали 08ПС в 2 М HCl, содержащей 5 мМ смеси катамин АБ + уротропин (*1*) или КАПБ + уротропин (*2*), в зависимости от концентрации катамина АБ или КАПБ. t = 60°C

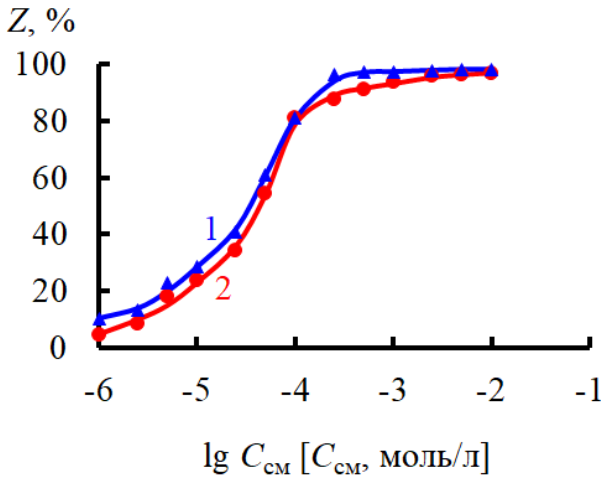


Рисунок 4. Изменение степени торможения коррозии стали 08ПС в 2 М HCl, содержащей смеси катамин АБ + уротропин (*1*) или КАПБ + уротропин (*2*) при мольном соотношении компонентов 1:9, в зависимости от концентрации смеси ингибиторов. t = 60°C

В 2 М HCl наличие исследуемых композиционных ИК несколько снижает эффективные энергии активации коррозии стали 08ПС, рассчитанные из зависимости ее скорости коррозии от температуры (рисунок 5). Наблюдаемое снижение смесями ИК эффективной энергии активации коррозии свидетельствуют об увеличении в нем

доли диффузионной составляющей коррозионного процесса. Вероятнее всего, эти смеси ИК формируют на стальной поверхности защитный слой, создающий частичные диффузионные ограничения подводу к поверхности металла протонов и/или отводу продуктов коррозии.

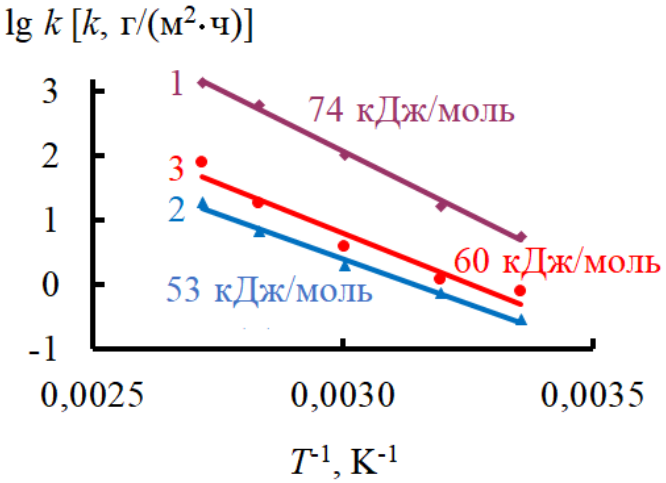


Рисунок 5. Зависимость ln k от T^{-1} при коррозии стали 08ПС в 2 М HCl (*1*), содержащем 0,5 мМ катамин АБ + 4,5 мМ уротропин (*2*) или 0,5 мМ КАПБ + 4,5 мМ уротропин (*3*).

Композиция 0,5 мМ КАПБ + 4,5 мМ уротропина эффективно замедляет коррозию стали 08ПС в 2 М HCl при t≤60°С, обеспечивая максимальное k = 3,9 г/(м^2·ч) (таблица 3). При t=60°С коррозия стали замедляется в 27 раз. В случае более высоких t=80 и 95°С, скорость коррозии стали снижена в 34 и 18 раз, соответственно. Однако при этом наблюдаются высокие значения k = 18 и 78 г/(м^2·ч). Сильнее тормозит коррозию стали композиция 0,5 мМ катамина АБ + 4,5 мМ уротропина. Существенное снижение скорости коррозии стали в ее присутствии наблюдается при t≤80°С, когда максимальное k= 6,9 г/(м^2·ч). Коррозия стали при t=80°С тормозится в 90 раз, а при более высокой t = 95°С ускоряется (k = 19 г/(м^2·ч), γ = 74).

Таблица 3. Влияние 0,5 мМ КАПБ + 4,5 мМ уротропина и 0,5 мМ катамина АБ + 4,5 мМ уротропина на скорость коррозии стали 08ПС в 2 М HCl (k, г/(м^2·ч)) и коэффициенты торможения коррозии (γ).

Добавка	k, γ	Температура, °С				
		25	40	60	80	95
-	k	5,7	17	105	620	1400
КАПБ + уротропин	k	0,77	1,2	3,9	18	78
	γ	7,4	14	27	34	18
Катамин АБ + уротропин	k	0,29	0,74	2	6,9	19
	γ	20	23	53	90	74

Рассмотрим возможность улучшения защиты стали рассматриваемыми композициями при t = 80 и 95°С. Установлено, что повышение в изучаемых смесях относительного содержания ПАВ ухудшает защиту стали. Так, в присутствии 2 мМ

КАПБ + 3 мМ уротропина и 2 мМ катамина АБ + 3 мМ уротропина значения k = 21 и 10 г/(м^2·ч), что ниже, чем для композиции с соотношением компонентов 1:9. Не позволило получить существенного улучшения защитного эффекта на стали применение композиций, содержащих 10 мМ смесевого ИК (таблица 4). Для обоих ИК наиболее оптимальное соотношение компонентов ПАВ/уротропин составляет 1:9. Попытки существенного увеличения содержания смесевого ИК в коррозионной среде мало перспективны. В присутствии 5 мМ КАПБ + 25 мМ уротропина и 5 мМ катамина АБ + 25 мМ уротропина величины k = 11 и 7,0 г/(м^2·ч). Заметим, что наиболее эффективные при t = 80°С композиции 1 мМ КАПБ + 9 мМ уротропина и 1 мМ катамина АБ + 9 мМ уротропина при t = 95°С обеспечивает k = 50 и 18 г/(м^2·ч). Такой результат принципиально не отличается от скоростей коррозии, наблюдаемых для композиций 0,5 мМ ПАВ + 4,5 мМ уротропина при той же t. Таким образом, оптимальными составами для защиты стали в растворах HCl являются композиции катамина АБ или КАПБ с уротропином при мольном соотношении компонентов 1:9. Суммарное содержание композиционного ИК в агрессивной среде должно составлять 5 мМ. Увеличение суммарного содержания в коррозивной среде композиционного ИК или доли наиболее дорогих компонентов (катамин АБ и КАПБ) приводит к неоправданному росту расхода ИК без существенного выигрыша в защите металла.

Таблица 4. Влияние смесей ингибиторов (ПАВ + уротропин, $C_{см}$ = 10 мМ) на скорость коррозии стали 08ПС в 2 М HCl (k, г/(м^2·ч) и коэффициенты торможения коррозии (γ). t = 80°С

ПАВ	k, γ	Концентрация ПАВ, мМ					
		0	0,5	1	2	4	10
Кокамидопропилбетаин	k	150	13	12	12	14	44
	γ	4.1	48	52	52	44	14
Катамин АБ	k	150	6.6	6.6	6.9	8.1	21
	γ	4.1	94	94	90	77	30
* скорость коррозии стали 08ПС в 2 М HCl составляет 620 г/(м^2·ч)							

Для защиты стали 08ПС в растворах HCl с t до 60°С включительно можно использовать композицию 0,5 мМ КАПБ + 4,5 мМ уротропина. Важно, что в ходе промышленной эксплуатации такого кислотного раствора временный его перегрев до t = 80°С не приведет к существенной утрате защитного действия смесевого ИК. Более интересен композиционный ИК 0,5 мМ катамина АБ + 4,5 мМ уротропина, эффективно замедляющий коррозию стали при t до 80°С включительно. Такая композиция ИК устойчива к временному перегреву раствора HCl до t = 95°С, сохраняя удовлетворительное тормозящее действие.

Полученный в исследовании результат важен в теоретическом и практическом плане. Разработаны двухкомпонентные ИК для защиты низкоуглеродистой стали в растворах HCl. Уникальность таких ИК определяется тем, что максимальный защитный эффект проявляется при очень низком содержании в них того компонента,

который в индивидуальном состоянии является наиболее сильным замедлителем коррозии. При этом, смесевой ИК замедляет разрушение стали существенно сильнее, чем любой из индивидуальных компонентов смеси при эквивалентном содержании в коррозионной среде. Наблюдаемый эффект интересен и требует дальнейшего дополнительного исследования с применением возможностей различных физико-химических и электрохимических методов исследования.

Выводы

1. Эффективность защитного действия исследованных ПАВ на коррозию стали 08ПС в растворах HCl снижается в ряду: катамин АБ > КАПБ > ОСН > ОП-10 > ЛСН > ДБСН. Среди этих ПАВ максимальное снижение коррозии стали обеспечивают соединения, являющиеся катионным и амфотерным ПАВ.
2. Наиболее эффективным способом применения ПАВ для защиты сталей в кислых средах является создание на их основе смесевых ИК. Такой подход позволяет повысить эффективность защиты сталей и снизить расход компонентов ИК.
3. Для защиты низкоуглеродистой стали в растворах HCl с температурой до 60 и 80°C рекомендованы соответственно композиции 0,5 мМ КАПБ + 4,5 мМ уротропина и 0,5 мМ катамина АБ + 4,5 мМ уротропина.

Список литературы

1. Я.Г. Авдеев, Ю.И. Кузнецов, Органические ингибиторы коррозии металлов в растворах кислот. I. Особенности механизма защитного действия, *Журнал физической химии*, 2023, **97**, no. 3, 305–321. doi: 10.31857/S0044453723030056
2. Я.Г. Авдеев, Ю.И. Кузнецов, Органические ингибиторы коррозии металлов в растворах кислот. II. Пути повышения защитного действия. Основные группы соединений, *Журнал физической химии*, 2023, **97**, no. 4, 459–468. doi: 10.31857/S0044453723040052
3. Я.Г. Авдеев, Е.Н. Юрасова и Т.А. Ваграмян, Защита низкоуглеродистой стали в растворах минеральных кислот кислотными красителями, *Коррозия: материалы, защита*, 2018, **10**, 29–37. doi: 10.31044/1813-7016-2018-0-10-29-37
4. А.А. Абрамзон, В.В. Бочаров, Г.М. Гаевой, А.Д. Майофис, С.Л. Майофис, Р.М. Маташкина, Л.Я. Сквирский, Б.Е. Чистяков и Л.А. Шиц, *Поверхностно-активные вещества. Справочник*, Под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевого, Л.: Химия, 1979, 376 с.
5. M.Y. Pletnev, 1. Chemistry of surfactants, *In Studies in Interface Science*, Eds. V.B. Fainerman, D. Möbius and R. Miller, Elsevier, 2001, **13**, 1–97. doi: 10.1016/S1383-7303(01)80062-4
6. R. Zana, Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, **97**, no. 1–3, 205–253. doi: 10.1016/S0001-8686(01)00069-0

7. B. Brycki and A. Szulc, Gemini surfactants as corrosion inhibitors. A review, *Journal of Molecular Liquids*, 2021, **344**, 117686. doi: 10.1016/j.molliq.2021.117686
8. M.R. Porter, Surfactants commercially available, *In Handbook of Surfactants*, Springer, Boston, 1991, 49–53. doi: 10.1007/978-1-4757-1293-3_5
9. *Chemistry and Technology of Surfactants*, Ed. R.J. Farn, Blackwell Publishing Ltd, 2006, 315 p. doi: 10.1002/9780470988596
10. B.E. Rapp, Chapter 20 - Surface Tension, *In Micro and Nano Technologies,Microfluidics: Modelling, Mechanics and Mathematics*, Ed. B.E. Rapp, Elsevier, 2017, 421–444. doi: 10.1016/B978-1-4557-3141-1.50020-4
11. M.R. Porter, Anionics, *In Handbook of Surfactants*, Springer, Boston, 1991, 54–115. doi: 10.1007/978-1-4757-1293-3_6
12. M.R. Porter, Non-ionics, *In Handbook of Surfactants*, Springer, Boston, 1991, 116–178. doi: 10.1007/978-1-4757-1293-3_7
13. M.R. Porter, Surfactants commercially available. *In Handbook of Surfactants*, Springer, Boston, 1991, 179–188. doi: 10.1007/978-1-4757-1293-3_8
14. M.R. Porter, Amphoterics, *In Handbook of Surfactants*, Springer, Boston, 1991, 189–202. doi: 10.1007/978-1-4757-1293-3_9
15. M.R. Porter, Speciality surfactants. *In Handbook of Surfactants*, Springer, Boston, 1991, 203–208. doi: 10.1007/978-1-4757-1293-3_10
16. M.R. Porter, Polymeric surfactants. *In Handbook of Surfactants*, Springer, Boston, 1991, 209–211. doi: 10.1007/978-1-4757-1293-3_11
17. M.A. Malik, M.A. Hashim, F. Nabi, S.A. AL-Thabaiti and Z. Khan, Anti-corrosion Ability of Surfactants: A Review, *International Journal of Electrochemical Science*, 2011, **6**, no. 6, 1927–1948. doi: 10.1016/S1452-3981(23)18157-0
18. A. de Oliveira Wanderley Neto, T.N. de Castro Dantas, A.A. Dantas Neto and A. Gurgel, Chapter 19 - Recent Advances on the Use of Surfactant Systems as Inhibitors of Corrosion on Metallic Surfaces, *In The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection*, Ed. M. Fanun, Elsevier, 2014, 479–508. doi: 10.1016/B978-0-444-63283-8.00019-3
19. R. Aslam, M. Mobin, J. Aslam, A. Aslam, S. Zehra and S. Masroor, Application of surfactants as anticorrosive materials: A comprehensive review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, **295**, 102481. doi: 10.1016/j.cis.2021.102481
20. Y. Zhu, M.L. Free, R. Woollam and W. Durnie, A review of surfactants as corrosion inhibitors and associated modeling, *Progress in Materials Science*, 2017, **90**, 159–223. doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.006
21. Я.Г. Авдеев, П.А. Белинский, Ю.И. Кузнецов, О.О. Зель, Новый ингибитор коррозии стали в серной кислоте, *Защита металлов*, 2007, **43**, no. 6, 648–651.
22. Ya.G. Avdeev, K.L. Anfilov and Yu.I. Kuznetsov, Effect of nitrogen-containing inhibitors on the corrosion inhibition of low-carbon steel in solutions of mineral acids

with various anionic compositions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 4, 1566–1586. doi: 10.17675/2305-6894-2021-10-4-12

23. Я.Г. Авдеев, А.В. Панова и Т.Э. Андреева, Роль конвективного фактора в коррозии низкоуглеродистой стали в растворе серной кислоты, содержащем сульфат железа(III), *Журнал физической химии*, 2023, **97**, no. 5, 730–446. doi: 10.31857/S0044453723050059
24. Ya.G. Avdeev, T.A. Nenasheva, A.Yu. Luchkin, A.I. Marshakov and Yu.I. Kuznetsov, Effect of Quaternary Ammonium Salts and 1,2,4-Triazole Derivatives on Hydrogen Absorption by Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Materials*, 2022, **15**, no. 19, 6989. doi: 10.3390/ma15196989
25. T. Vasudevan, S. Muralidharan, S. Alwarappan and S.V.K. Iyer, The influence of N-hexadecyl benzyl dimethyl ammonium chloride on the corrosion of mild steel in acids, *Corros. Sci.*, 1995, **37**, no. 8, 1235–1244. doi: 10.1016/0010-938X(95)00028-I
26. L. Wang, H. Wang, A. Seyeux, S. Zanna, A. Pailleret, S. Nesic and P. Marcus, Adsorption mechanism of quaternary ammonium corrosion inhibitor on carbon steel surface using ToF-SIMS and XPS, *Corros. Sci.*, 2023, **213**, 110952. doi: 10.1016/j.corsci.2022.110952
27. P. Alaei, B.P. Binks, P.D. I. Fletcher and I.E. Salama, Surfactant Properties of Alkylbenzyldimethylammonium Chloride Oilfield Corrosion Inhibitors, *In Corrosion 2013*, Orlando, Florida, March 2013, Paper Number: NACE-2013-2158.
28. Y. Zhu and M.L. Free, Investigation of the Corrosion Inhibition Efficiency on X65 Steel of Surfactant Mixtures of Alkyl Benzyl Dimethyl Ammonium Chlorides, *Meet. Abstr.*, 2014, MA2014-01, 472. doi: 10.1149/MA2014-01/7/472
29. A. Gholami, M. Golestaneh and Z. Andalib, A new method for determination of cocamidopropyl betaine synthesized from coconut oil through spectral shift of Eriochrome Black T, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, **192**, 122–127. doi: 10.1016/j.saa.2017.11.007
30. H. Wu, J. Huang and J. Luo, Synthesis and characterization of cocamidopropyl betaine, 9, 2014, **44**, no. 1, 23**–**26. doi: 10.13218/j.cnki.csdc.2014.01.006
31. S.K. Clendennen and N.W. Boaz, Chapter 14 - Betaine Amphoteric Surfactants – Synthesis, Properties, and Applications, *In Biobased Surfactants (Second Edition)*, Eds. D.G. Hayes, D.K.Y. Solaiman, R.D. Ashby, AOCS Press, 2019, 447–469. doi: 10.1016/B978-0-12-812705-6.00014-9
32. P. Thau, Surfactants for Skin Cleansers, *In Surfactants in cosmetics (Second Edition)*, Eds. M.M. Rieger and L.D. Rhein, Marcel Dekker, New York, 1997, 285–306.
33. L. Rhein, C.3 - Surfactant Action on Skin and Hair: Cleansing and Skin Reactivity Mechanisms, *In Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces*, Eds. I. Johansson, P. Somasundaran, Elsevier Science B.V., 2007, 305–369. doi: 10.1016/B978-044451664-0/50009-7

34. S. Vonlanthen, M.T. Brown and A. Turner, Toxicity of the amphoteric surfactant, cocamidopropyl betaine, to the marine macroalga, Ulva lactuca, *Ecotoxicology*, 2011, **20**, 202–207. doi: 10.1007/s10646-010-0571-3
35. C.L. Burnett, W.F. Bergfeld, D.V. Belsito, R.A. Hill, C.D. Klaassen, D. Liebler, M.J.G. Jr, R.C. Shank, T.J. Slaga, P.W. Snyder and F.A. Andersen, Final report of the Cosmetic Ingredient Review Expert Panel on the safety assessment of cocamidopropyl betaine (CAPB), *Int. J. Toxicol.*, 2012, **31**, no. 4 (Suppl.), 77S–111S. doi: 10.1177/1091581812447202
36. S.T. Keera snd M.A. Deyab, Effect of some organic surfactants on the electrochemical behaviour of carbon steel in formation water, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, **266**, no. 1−3, 129–140. doi: 10.1016/j.colsurfa.2005.05.069
37. H. Luo, Y.C. Guan and K.N. Han, Inhibition of Mild Steel Corrosion by Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate and Sodium Oleate in Acidic Solutions, *Corrosion*, 1998, **54**, no. 8, 619–627. doi: 10.5006/1.3287638
38. Ф.Б. Гликина, Е.С. Булавина и Н.И. Подобаев, Защита от коррозии стали марок Ст. 1 и ЭИ 531 в разбавленных растворах соляной кислоты в присутствии хлорида железа, *Ингибиторы коррозии металлов*, Под ред. С.А. Балезина, Ф.Б. Гликиной, Н.И. Подобаева, Н.Г. Ключникова и Э.Г. Зак, Москва, МГПИ им. В.И. Ленина, 1969, 190–195.
39. А.И. Алцыбеева, С.З. Левин, *Ингибиторы коррозии металлов (Справочник)*, Ленинград, Химия, 1968, 264 с.
40. С.М. Решетников, *Ингибиторы кислотной коррозии металлов*, Ленинград, Химия, 1986, 144 с.
41. Е.С. Иванов, *Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. Справочник*, Москва, Металлургия, 1986, 175 с.
42. E. Bayol, K. Kayakırılmaz and M. Erbil, The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel, *Mater. Chem. Phys.*, 2007, **104**, no. 1, 74–82. doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.02.073
43. S. Aribo, S.J. Olusegun, G.L.S. Rodrigues, A.S. Ogunbadejo, B. Igbaroola, A.T. Alo, W.R. Rocha, N.D.S. Mohallem and P.A. Olubambi, Experimental and theoretical investigation on corrosion inhibition of hexamethylenetetramine [HMT] for mild steel in acidic solution, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, **112**, 222–231. doi: 10.1016/j.jtice.2020.06.011
44. D. Liu, X. Qiu, M. Shao, J. Gao, J. Xu, Q. Liu, H. Zhou and Z. Wang, Synthesis and evaluation of hexamethylenetetramine quaternary ammonium salt as corrosion inhibitor, *Materials and Corrosion*, 2019, **70**, no. 10, 1907–1916. doi: 10.1002/maco.201810700
45. M. Shao, D. Liu, T. Zhu and B. Liao, Preparation of Urotropine Quaternary Ammonium Salt and Its Complex as Corrosion Inhibitor, *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2020, **40**, no. 3, 244–250. doi: 10.11902/1005.4537.2019.037

46. Я.Г. Авдеев, Д.С. Кузнецов и С.В. Олейник, Ингибиторная защита сталей в растворах соляной кислоты в условиях высокотемпературной коррозии (до 160°С), *Коррозия: материалы, защита*, 2017, **1**, 39–47.
47. Я.Г. Авдеев, О.А. Киреева, Д.С. Кузнецов и Ю.И. Кузнецов, Усиление уротропином ингибирования коррозии стали 08ПС композицией ИФХАН-92 с KNCS в смесях HCl и H_3PO_4, содержащих Fe(III), *Коррозия: материалы, защита*, 2018, **7**, 22–28. doi: 10.31044/1813-7016-2018-0-7-22-28

PROTECTION OF LOW-CARBON STEEL IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION WITH MIXTURES OF INHIBITORS CONTAINING SURFACTANTS

Ya.G. Avdeev* and T.E. Andreeva

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, 119071, Moscow, Russian Federation
**E-mail: avdeevavdeev@mail.ru*

Abstract

The corrosion of low-carbon steel in 2 M HCl was studied in the temperature range t = 25-95°C. For this environment, the possibility of creating mixed corrosion inhibitors (CIs) containing surfactants – catamin AB and cocamidopropylbetaine (CAPB) – has been considered. It has been shown that the compositions catamin AB + urotropine and CAPB + urotropine are promising for the creation of effective CIs steel in 2 M HCl. The optimal total content of mixtures of CIs in an aggressive environment is 5 mM. The molar ratio of surfactant and urotropine in mixtures of CIs is 1:9. The composition of 0,5 mM CAPB + 4,5 mM urotropine effectively slows down the corrosion of 08PS steel in 2 M HCl at $t \leq 60$°C, ensuring a steel corrosion rate of no higher than 3.9 g/(m^2·h). At t = 60°C, steel corrosion slows down by 27 times. The composition of 0,5 mM catamin AB + 4,5 mM urotropine inhibits steel corrosion more strongly. A significant decrease in the corrosion rate of steel in its presence is observed at $t \leq 80$°C, when it does not exceed 6.9 g/(m^2·h). The corrosion process at t = 80°C is slowed down 90 times. It is noted that replacing single-component CIs with two-component mixtures makes it possible to increase the efficiency of steel protection and reduce the consumption of the most expensive components used for their production.

Keywords*: acid corrosion, low-carbon steel, corrosion inhibitors, hydrochloric acid, catamin AB, cocamidopropylbetaine, urotropine.*