

Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 620.197.3

Воробьева В.И.¹, канд. техн. наук, **Чигиринец Е.Э.¹**, докт. техн. наук,
проф., **Воробьева М.И.²**, канд. техн. наук,
Липатов С.Ю.³, канд. техн. наук

¹ **Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев**

пр. Победы, 37, корп. 4, 03056 Киев, Украина, e-mail: viktorkathebest@yandex.ru

² **Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск**

пр. Гагарина, 8, 49000 Днепропетровск, Украина

³ **Киевский национальный университет технологий и дизайна**

ул. Немировича-Данченко, 2, 01011 Киев, Украина, e-mail: lipatovsy@gmail.com

Использование отходов переработки винограда для защиты металла от атмосферной коррозии

Исследованы противокоррозионная эффективность и компонентный состав органических соединений изопропанольного экстракта гребней винограда — промышленных отходов переработки винограда. Изучено влияние растительного экстракта на электрохимическое и коррозионное поведение стали. Поляризационным методом исследования установлено, что данный растительный экстракт тормозит анодную и катодную реакции коррозионного процесса и обеспечивает эффективную защиту от атмосферной коррозии углеродистой стали в условиях периодической конденсации влаги в течение 21 сут. Гравиметрическим методом исследования установлена возможность защиты металла от коррозии водным раствором летучего ингибитора. Методом газовой хромато-масс-спектрометрии установлено, что основными компонентами изопропанольного экстракта гребней винограда являются альдегиды: бензойный, сиреневый и коричный, 2-гексаналь, Е-цитраль; а также терпеновые соединения: карвакрол, гераниол, линалоол, нерол. *Библ. 9, рис. 2, табл. 2.*

Ключевые слова: летучий ингибитор, атмосферная коррозия стали, экстракт гребней винограда.

Для защиты от атмосферной коррозии применяются ингибиторы, из которых особое место занимают летучие ингибиторы атмосферной коррозии стали (ЛИАК), способные защищать изделия сложной формы из различных металлов [1].

К настоящему времени в качестве ЛИАК исследовано и рекомендовано несколько тысяч соединений, однако большинство из них не соответствует экономическим и технологическим требованиям. Задача синтеза или разработки технологии производства и применения новых

летучих ингибиторов коррозии остается по-прежнему актуальной.

На основе исследований перечня растительных материалов в работах [2–4] было установлено, что летучие экстрактивные соединения шрота рапса, шишек хмеля, травы полыни, скорлупы грецкого ореха обладают определенным уровнем противокоррозионных свойств. Поэтому растительное сырье может успешно применяться при разработке новых летучих ингибиторов коррозии как альтернатива ЛИАК на основе синтезированных органических соединений.

Одним из видов растительного сырья, имеющего промышленное значение, являются отходы переработки плодово-ягодных культур. Вблизи предприятий, перерабатывающих виноград, скапливается огромное количество отходов: семян, жмыха и гребней винограда. До 20 % перерабатываемого винограда составляет вторичное сырье, из которого получают вторичные продукты виноделия: этиловый спирт, винную кислоту, виноградное масло, пищевые красители. При более полном использовании вторичного сырья из него можно получить энантовый эфир (коньячное масло), танин, ферментные и витаминные препараты, аминокислоты, кормовые дрожжи и др. Из жмыха винограда получают муку, используемую при выпечке качественных сортов хлеба и хлебобулочных изделий. Отделяемые при дроблении винограда гребни обычно смочены суслем и содержат небольшое количество сахаров. На некоторых заводах гребни отжимают, получая при этом дополнительно из каждой 1 т винограда до 1 л гребневого сусла, которое используют для получения спирта и уксуса.

Однако перечисленные выше способы переработки винограда применяются редко. В большинстве случаев отделяемые гребни используют как удобрение или корм скоту. Таким образом, использование гребней винограда является актуальным для рационального использования вторичных ресурсов и важным направлением в создании безотходных технологий переработки винограда в Украине.

Цель настоящей работы — изучение противокоррозионных свойств экстракта гребней винограда для получения летучих ингибиторов атмосферной коррозии стали.

Экспериментальная часть

Экстракцию гребней винограда производили изопропиловым спиртом. Для этого мелко измельченное растительное сырье (размер частиц 1–2,5 мм, гидромодуль 1 : 10) настаи-

вали в течение 1 сут в закрытой емкости с последующей фильтрацией. В качестве ЛИАК использовали изопропанольный экстракт гребней винограда.

В общем случае эффективность ЛИАК определяется не только ингибиторными свойствами, то есть способностью органических соединений изменять кинетику коррозионно-электрохимических реакций, но также летучестью и распределением вещества между водной и газовой фазами. Таким требованиям отвечают испытания, в которых металлические образцы экспонируют над раствором ЛИАК. Проведение данного эксперимента аппаратно доступно и хорошо воспроизводит условия, возникающие на практике, например, при гидроиспытаниях металлоизделий с использованием жидкостей, содержащих ЛИАК. В связи с этим оценку эффективности растворов ЛИАК оценивали при парофазной защите (экспонировании образца над водным раствором ингибитора) и при периодической конденсации влаги.

По первой методике испытания проводили в стеклянных ячейках емкостью 250 мл, на дно которых наливали по 20 мл растворов ЛИАК в дистиллированной воде в соотношении 1 : 100. Прямоугольные образцы из стали Ст3 крепили вертикально в ячейках так, чтобы верхняя часть образца находилась в 5 см над раствором, после чего ячейки закрывали и следили за развитием коррозии при еженедельных осмотрах образцов.

Согласно второй методике, противокоррозионное действие летучих фракций оценивали в условиях периодической конденсации влаги. Ускоренные коррозионные испытания ЛИАК проводили в герметичном сосуде, помещенном в термокамеру, содержащем на дне дистиллированную воду, и емкость с летучим ингибитором. Режим периодической конденсации влаги на металлических образцах осуществляли за счет колебаний температуры по циклам. Цикл испытаний составлял 8 ч при 40 °С и 16 ч при 25 °С. Общая длительность испытаний составила 30 сут.

Коррозионные исследования проводили на образцах стали Ст3 размером 50 × 20 × 1 мм следующего состава, %: С — 0,18; Мн — 0,5; Si — 0,21; Р — 0,04; S — 0,05; Cr — 0,3; Ni — 0,3; Cu — 0,3; As — 0,08.

Поляризационные исследования проводили на армированных в тефлон цилиндрических образцах ($S = 0,385 \text{ см}^2$) с использованием потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР-8. Потенциал стального электрода измеряли относительно насыщенного ртутно-сульфатного элект-

трода и пересчитывали на нормальную водородную шкалу; вспомогательным электродом служила платина.

Компонентный состав летучих веществ экстракта гребней винограда исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе «FINNIGAN FOCUS» в качестве детектора с газовым хроматографом. Условия хроматографирования были следующими: капиллярная колонка HP-5MS ($l = 30$ м, $d = 0,25$ мм); температура инжектора $+250$ °С; температура детектора $+280$ °С; толщина фазы — $0,25$ мкм; газ носитель — гелий; поток газоносителя — $1,5$ мл/мин; программа 100 °С \rightarrow 10 °С/мин \rightarrow 280 °С; диапазон масс — 30 – 500 дальтон; Split Flow — 15 мл/мин; объем пробы — 2 мкл. Относительное количественное содержание химических компонентов экстракта рассчитано методом внутренней нормализации площадей пиков без корректирующих коэффициентов чувствительности.

Результаты и обсуждение

Результаты ускоренных коррозионных испытаний свидетельствуют, что исследуемый растительный экстракт обеспечивает достаточно высокую защиту стали при периодической конденсации влаги и при экспонировании металлического образца над водным раствором ЛИАК. В табл.1 показано влияние времени обработки стали Ст3 летучими соединениями изопропанольного экстракта гребней винограда на ее коррозионную стойкость (в течение 21 сут) в условиях периодической конденсации влаги. Пленка, формируемая из парогазовой фазы экстракта гребней винограда, обеспечивает степень защиты металла (сталь Ст3) в условиях периодической конденсации влаги 75–78 %.

Установлено, что максимальная защитная эффективность формируемой пленки на поверхности металла происходит после 48 ч экспозиции в паровой фазе изопропанольного экстракта

Таблица 1. Степень защиты металла Ст3 в условиях периодической конденсации влаги

ЛИАК	Время формирования пленки, ч	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	Степень защиты, %	Коэффициент торможения
Экстракт гребней винограда	12	0,1102	41,33	1,7
	24	0,0873	53,51	2,2
	48	0,0465	75,24	4,03
	72	0,0396	78,90	4,74
Изопропанол	72	0,1804	4,03	1,03
Без ингибитора	—	0,1879	—	—

та гребней винограда. При дальнейшем увеличении времени формирования пленки наблюдается лишь незначительное повышение ее защитной способности.

Степень защиты стали Ст3 водным раствором ингибитора при экспонировании над ним стального образца составляет 72,9 %. Достаточного высокого уровня ингибирующей эффективности, по-видимому, обусловлен несколькими факторами. Экстракт ингибирующих веществ, вероятно, обладает достаточно высокой упругостью насыщенных паров, которые за счет интенсивной диффузии и хорошей водорастворимости быстро насыщают поверхностную пленку влаги, создавая концентрацию ингибирующих веществ, близкую к объемной. Это обеспечивает формирование на поверхности металла защитной пленки раньше, чем успевают формироваться очаги коррозии [5].

В работе изучено влияние исследуемого растительного экстракта на кинетику протекания анодных и катодных поляризационных кривых в растворе Na_2SO_4 концентрацией $0,5$ моль/л после формирования защитной пленки на поверхности металла в течение 2 сут из паровой фазы ингибитора.

В условиях свободной коррозии сформированная на поверхности металла из газовой фазы исследуемого экстракта гребней винограда пленка влияет преимущественно на анодный процесс растворения стали, сдвигая ее стационарный потенциал ($E_{\text{ст}}$) более в положительную сторону. При наложении поляризации на поверхности стали, обработанной летучим ингибитором в течение 2 сут, тормозятся катодный

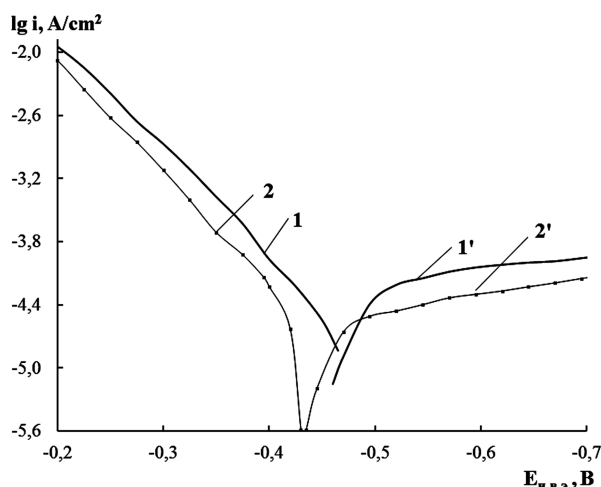


Рис.1. Потенциостатические поляризационные анодные (1, 2) и катодные (1', 2') кривые Ст3 в растворе Na_2SO_4 ($0,5$ моль/л) без (1, 1') и с пленкой (2, 2'), полученной экспонированием образцов в течение 2 сут в парах летучего ингибитора.

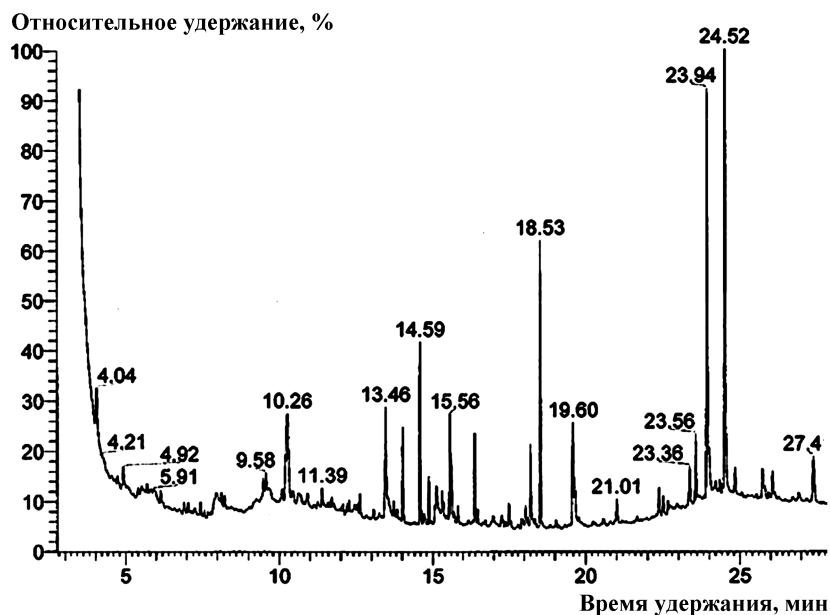


Рис.2. Хроматограмма изопропанольного экстракта гребней винограда *Vitis vinifera* L.

(коэффициент торможения при $E = -0,645$ В составляет 2,26) и анодные коррозионные процессы (рис.1). Однако остается невыясненным компонентный состав химически активных органических соединений экстрактивной части гребней винограда. Поэтому в работе исследован компонентный состав изопропанольного экстракта гребней винограда, а также определены компоненты, вносящие основной вклад в противокоррозионную эффективность растительного экстракта.

Согласно полученным данным хромато-масс-спектрального анализа, в составе соединений изопропанольного экстракта гребней винограда содержится 22 индивидуальных компонента, присутствующих в количестве более 0,2 % (рис.2, табл.2). Все они являются известными соединениями и легко идентифицируются по масс-спектрам и линейным индексам удерживания. Основными компонентами являются спирты: гексан-2-ол, бензиловый и фенилэтиловый; а также альдегиды: бензойный, сиреневый и коричный, 2-гексаналь, Е-цитраль. В экстракте гребней винограда находится повышенное содержание терпеновых соединений: линалоола, гераниола, карвакрола, камфена и нерола, а также по 1 % сложных эфиров и гетероциклов.

Большинство из перечисленных соединений известны как ингибиторы коррозии в различных средах или являются основными компонентами их комбинаций. Так, авторами установлено, что основными классами высокоэффективных соединений изопропанольного экстракта шишек хмеля являются альдегиды (ванилин, сиреневый альде-

гид), монотерпеновые фенолы (тимол, карвакрол, ментол) и терпеновые соединения (линалоол, гераниол).

На основе комплекса исследований шрота рапса установлено, что противокоррозионная эффективность его экстракта обусловлена гликозидами (гуанозин, ксантозин), жирными кислотами (олеиновая, линолевая, пальмитиновая) и альдегидами (сиреневый). Исследованиями [6, 7] было доказано, что сиреневый альдегид (3,5-диметокси-4-гидроксибензальдегид) является одним из основных действующих компонентов обоих видов растительного сырья при их использовании в качестве летучих ингибиторов атмосферной коррозии стали и при нанесении из парогазовой фазы формирует на поверхности металла пленку, обеспечивающую степень защиты стали (в условиях периодической конденсации влаги) около 76 %.

Результаты хромато-масс-спектрального анализа компонентного состава изопропанольного

Таблица 2. Компонентный состав изопропанольного экстракта гребней винограда

Компонент	Время удерживания, мин	Количество, %
Гексан-2-ол	4,04	1,1
Бензиловый спирт	4,21	1,0
Этилбутаноат	4,92	0,9
(Z)-2-Гексен-1-ол	5,91	0,9
2-Гексаналь	9,58	2,4
Бензойный альдегид	10,26	2,6
Фенилэтиловый спирт	11,39	1,3
Сиреневый альдегид	13,46	5,9
Камфен	13,89	1,4
Коричный альдегид	14,01	5,8
Карвакрол	14,59	8,9
Е-Цитраль	14,92	1,9
Гераниол	16,06	9,9
Нерол	18,53	15,9
Борнеол	18,24	1,1
Линалоол	19,60	14,1
α -Кариофиллен	21,01	1,5
Индол	22,02	2,1
α -Терпениол	23,94	10,5
Лупеол	24,52	9,0
Бетулин	27,41	1,8

экстракта гребней винограда указывают на присутствие в экстракте в преобладающем количестве ароматических, в том числе сиреневого альдегида, и непредельных альдегидов. Анализ литературных данных [8, 9] свидетельствует, что альдегиды, содержащие α , β -связь $C=C$, к которым относятся ароматические альдегиды Е-цитраль и коричный, присутствующие в исследуемом экстракте, известны своими высокими противокоррозионными свойствами за счет адсорбционной способности посредством двойной $C=C$ связи. Достаточно высокой ингибирующей способностью обладают также нерол и линалоол, находящиеся в экстракте гребней винограда среди терпеноидов, являющихся основными действующими компонентами экстракта шишек хмеля [7, 8].

Из результатов анализа видно, что в составе экстракта гребней винограда присутствует значительное количество спиртов, обладающих определенной противокоррозионной эффективностью. Однако по защитной способности они, как правило, значительно уступают перечисленным выше соединениям.

Можно предположить, что более высокая ингибирующая эффективность экстракта гребней винограда (~ 78 %) по сравнению с экстрактом шишек хмеля (~ 70 %), вероятно, обусловлена наличием в нем более широкого спектра соединений класса альдегидов и терпеноидов. В то же время по защитной эффективности экстракт гребней винограда уступает экстракту шрота рапса (~ 90 %), что, по-видимому, связано с отсутствием в его составе жирных кислот и гликозидов.

Таким образом, изучение состава экстракта гребней винограда показало, что в нем присутствует набор компонентов, обладающий способностью к ингибированию скорости атмосферной коррозии. Сопоставление химического состава экстрактов шрота рапса и шишек хмеля с установленным составом гребней винограда показывает, что противокоррозионную эффективность его изопропанольного экстракта обеспечивают главным образом альдегиды и терпеновые соединения.

Выводы

Исследование состава изопропанольного экстракта гребней винограда показало, что в нем содержится около 22 индивидуальных компонентов, в основном альдегиды и терпеновые соединения. Среди основных компонентов отмечено высокое содержание линалоола, карвакро-

ла, гераниола. Полученные данные существенно дополняют и расширяют результаты исследований химического состава промышленных отходов переработки винограда, что позволяет расширить сырьевую базу для получения летучих ингибиторов атмосферной коррозии.

Установлено, что экстракт отходов переработки гребней винограда обеспечивает высокую (до 75 %) противокоррозионную эффективность в условиях периодической конденсации влаги в течение 21 сут. Исследуемый растительный экстракт является ингибитором смешанного типа, тормозящим анодный и катодный коррозионные процессы.

Список литературы

1. Кузнецов Ю.И. Органические ингибиторы атмосферной коррозии металлов // Вестник Тамбовского Университета. – 2013. – Т. 18, № 5. – С. 2126–2131.
2. Vorobyova V.I., Chygyrynets' O.E. Natural products as volatile inhibitor atmospheric corrosion // Scientific journal «Aspect». – Donetsk : Tsyfrovaya tipografia Ltd., 2012. – P. 37–40.
3. Chygyrynets' O.E., Vorob'iova V.I. Anticorrosion Properties of the Extract of Rapeseed Oil Cake as a Volatile Inhibitor of the Atmospheric Corrosion of Steel // Materials Science. – 2013. – Vol. 49, № 3. – P. 318–325.
4. Vorobyova V., Chygyrynets' O. Evaluation of various plant extracts as vapor phase corrosion inhibitor for mild steel // British Journal of Science, Education and Culture. – 2014. – Vol. 6, № 2. – P. 43–49.
5. Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И., Федорова Т.В. О защите стали от коррозии растворами летучих ингибиторов // Защита металлов. – 2001. – Т. 37, № 1. – С. 5–13.
6. Chygyrynets' O.E., Vorobyova V.I. A study of rapeseed cake extract as eco-friendly vapor phase corrosion inhibitor // Chemistry and Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8, № 2. – P. 235–242.
7. Чигиринець О.Е., Гальченко Г.Ю., Воробйова В.І., Пилипенко Т.М., Ліпатов С.Ю. Протикорозійні властивості шишок хмелю // Наукові вісті «КПІ». – 2012. – № 2. – С. 137–148.
8. Znini M., Bouklah M., Majidi L., Kharchouf S. Chemical Composition and Inhibitory Effect of *Mentha Spicata* Essential Oil on the Corrosion of Steel in Molar Hydrochloric Acid // International Journal of Electrochemical Science. – 2011. – № 6. – P. 691–704.
9. Halambek J, Berkovic K, Vorkapic J. The influence of *Lavandula angustifolia* L. oil on corrosion of Al-3Mg alloy // Corrosion Science. – 2010. – № 52. – P. 3978–3983.

Поступила в редакцию 07.04.15

Воробйова В.І.¹, канд. техн. наук, **Чигиринець О.Е.²**, докт. техн. наук,
проф., **Воробйова М.І.²**, канд. техн. наук,
Ліпатов С.Ю.³, канд. техн. наук

1 Національний технічний університету України «КПІ», Київ
пр. Перемоги, 37, корп. 4, 03056 Київ, Україна, e-mail: viktorkathebest@yandex.ru

2 Український державний хіміко-технологічний університет, Дніпропетровськ

пр. Гагаріна, 8, 49000 Дніпропетровськ, Україна

3 Київський національний університет технологій та дизайну

вул. Немировича-Данченка, 2, 01011 Київ, Україна, e-mail: lipatovsy@gmail.com

Використання відходів переробки винограду для захисту металів від атмосферної корозії

Досліджено протикорозійну ефективність та компонентний склад органічних сполук ізопропанольного екстракту гребенів винограду — промислових відходів переробки винограду. Вивчено вплив рослинного екстракту на електрохімічну та корозійну поведінку сталі. Поляризаційними методами дослідження встановлено, що даний рослинний екстракт гальмує анодну та катодну реакції корозійного процесу та забезпечує ефективний захист від атмосферної корозії вуглецевої сталі в умовах періодичної конденсації вологи протягом 21 доби. Гравіметричним методом дослідження встановлено можливість захисту металу від корозії водним розчином легкого інгібітора. Методом газової хромато-мас-спектрометрії встановлено, що основними компонентами екстракту гребенів винограду є альдегіди: бензойний, бузковий та коричний, 2-гексаналь, Е-цитраль; а також терпенові сполуки: карвакрол, гераніол, ліналоол, нерол. *Бібл. 9, рис. 2, табл. 2.*

Ключові слова: легкий інгібітор, атмосферна корозія сталі, екстракт гребенів винограду.

Vorobyova V.I.¹, Candidate of Technical Sciences, **Chygyrynets' O.E.¹**,
Doctor of Technical Sciences, Professor, **Vorobyova M.I.²**, Candidate of
Technical Sciences, **Lipatov S.Yu.³**, Candidate of Technical Sciences

1 National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev
37, Pobedy Ave., Build. 4, 03056 Kiev, Ukraine, e-mail: viktorkathebest@yandex.ru

2 Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk
8, Gagarin Ave., 49000 Dnepropetrovsk, Ukraine

3 Kiev National University of Technologies and Design

2, Nemirovich-Danchenko Str., 01011 Kiev, Ukraine, e-mail: lipatovsy@gmail.com

Use of a Waste of Processing of Grapes for Metal Protection from Atmospheric Corrosion

The goal of the study was investigation of the inhibition efficiency and quantitative composition volatile components the extract of bunch grapes - industrial waste processing grapes as volatile corrosion inhibitor. It was studied the influence of plant extract on electrochemical and corrosion behavior of steel. It was established that the extract of bunch grapes acts as inhibitor of mixed type inhibiting both anodic and cathodic reactions. A novel volatile corrosion inhibitor, the extract of bunch grapes, was developed for temporary protection of carbon steel with periodic moisture condensation. Gravimetric method

research the possibility of protecting the metal from corrosion with an aqueous solution of a volatile inhibitor. Volatile compounds isopropanol extract of bunch grapes was studied by gas chromatography-mass spectrometry. Found that the major components of the extract of bunch grapes are aldehydes: benzaldehyde, syringaldehyde, cinnamaldehyde, E-citral, (E)-2-Hexenal; terpene compound: carvacrol, geraniol, linalool, nerol. *Bibl.* 9, *Fig. 2, Table 2.*

Key words: volatile inhibitor corrosion, atmospheric steel corrosion, rapeseed extract.

References

1. Kuznecov Yu.I. Organicheskie ingibitory atmosfernoj korrozii metallov. *Vestnik Tambovskogo Universiteta*, 2013, 18 (5), pp. 2126–2131. (Rus.)
2. Vorobyova V.I., O.E. Chygyrynets' Natural products as volatile inhibitor atmospheric corrosion. *Scientific journal «Aspect»*. Donetsk : Tsyfrovaya tipografia Ltd, 2012, pp. 37–40.
3. Chyhyrynets' O.E., Vorob'iova V.I. Anticorrosion Properties of the Extract of Rapeseed Oil Cake as a Volatile Inhibitor of the Atmospheric Corrosion of Steel. *Materials Science*, 2013, 49 (3), pp. 318–325.
4. Vorobyova V., Chygyrynets' O. Evaluation of various plant extracts as vapor phase corrosion inhibitor for mild steel. *British Journal of Science, Education and Culture*, 2014, 6 (2), pp. 43–49.
5. Andreev N.N., Kuznetsov Ju.I., Fedorova T.V. O zashhite stali ot korrozii rastvorami letuchih ingibitorov. *Zashhita metallov*, 2001, 37 (1), pp. 5–13. (Rus.)
6. Chygyrynets' O.E., Vorobyova V.I. A study of rapeseed cake extract as eco-friendly vapor phase corrosion inhibitor. *Chemistry and Chemical Technology*, 2014, 8 (2), pp. 235–242.
7. Chygyrynets' O.E., Vorobyova V.I. Gal'chenko G.Yu. Protikorozijni vlastivosti shishok hmelju. *Naukovi visti «KPI»*, 2012, (2), pp. 137–148. (Ukr.)
8. Znini M., Boukla M., Majidi L., Kharchouf S. Chemical Composition and Inhibitory Effect of Mentha Spicata Essential Oil on the Corrosion of Steel in Molar Hydrochloric Acid. *International Journal of Electrochemical Science*, 2011, (6), pp. 691–704.
9. Halambek J., Berkovic K., Vorkapic J. The influence of Lavandula angustifolia L. oil on corrosion of Al-3Mg alloy. *Corrosion Science*, 2010, (52), pp. 3978–3983.

Received April 7, 2015