

Воробьева В.И., ассист., канд. техн. наук;
Чигиринец Е.Э., проф., д-р. техн. наук;
Котляренко А. А., студ.; Чигиринец Э.А., студ.
(Национальный технический университет Украины «Киевский
политехнический институт им. Игоря Сикорского», г. Киев, Украина)

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ
ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛА
ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ**

Для защиты от атмосферной коррозии применяются ингибиторы, в ряду которых особое место занимают летучие ингибиторы атмосферной коррозии стали (ЛИАК)[1]. К настоящему времени в качестве ЛИАК исследовано и рекомендовано несколько тысяч соединений, однако, большинство из них не соответствуют экономическим и технологическим требованиям. Таким образом, задача разработки новых летучих ингибиторов коррозии, остается по-прежнему актуальной. На основе исследований перечня растительных материалов авторами работы было установлено [1-2], что летучие экстрактивные соединения шрота рапса, шишек хмеля, травы полыни, скорлупы грецкого ореха обладают определенным уровнем противокоррозионных свойств. Поэтому растительное сырье может быть успешно применено 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, а именно отходы переработки винограда. После использования этой ягодной культуры вблизи перерабатывающих предприятий скапливается огромное количество отходов – семян, жмыха и гребней винограда. Однако способы переработки винограда используются редко и проблема переработки вторичного сырья, а именно жмыха винограда, является актуальным вопросом рационального использования природных ресурсов и важным направлением в создании безотходных технологий переработки винограда в Украине. В связи с этим целью работы явилось изучение противокоррозионных свойств экстракта жмыха винограда для получения летучих ингибиторов атмосферной коррозии стали.

Результаты ускоренных коррозионных испытаний свидетельствуют, что исследуемый растительный экстракт обеспечивает достаточно высокую защиту стали при периодической конденсации влаги. Пленка, формируемая из парогазовой фазы экстракта жмыха винограда, обеспечивает степень защиты металла в условиях периодической конденсации влаги на уровне 70 - 75 %.

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

В условиях свободной коррозии, сформированная на поверхности металла из газовой фазы исследуемого экстракта жмыха винограда, пленка влияет преимущественно на анодный процесс растворения стали, сдвигая ее стационарный потенциал ($E_{ст}$) в более положительную сторону. При наложении поляризации на поверхности стали, обработанной летучим ингибитором в течение 2 суток, тормозится как катодный (коэффициент торможения при $E = -0,645$ В составляет 2,26), так и анодный коррозионный процессы (рис. 1).

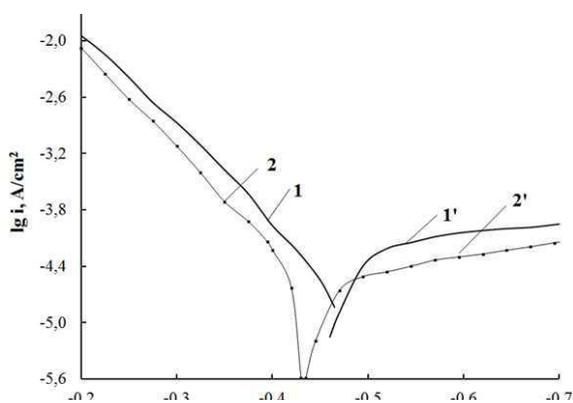


Рисунок 1 - Потенциостатические поляризационные анодные (1, 2) и катодные (1', 2') кривые Ст 3 в растворе 0,5 М Na_2SO_4 без (1) и с пленкой, полученной экспонированием образцов в течение 2 суток в парах летучего ингибитора (2)

Согласно полученным данным хромато-мас-спектрального анализа в составе соединений изопропанольного экстракта жмыха винограда содержится 31 индивидуальный компонент, присутствующий в количестве более 0,2 %. Основными компонентами экстракта являются спирты: гексан-2-ол (1,1%), бензиловый (1,0%) и фенилэтиловый спирты (1,3%); альдегиды (бензойный (2,6%), сиреневый (5,9%) и коричный альдегид (5,8%), 2-гексаналь (2,4%), Е-цитраль (1,9%).

В экстракте жмыха винограда содержится повышенное содержание терпеновых соединений: линалоола (14,1%), гераниола (9,9%), карвакрола (8,9%), камфена (1,4%) и нерола (15,9%). В минорном количестве (~по 1%) содержится сложных эфиров и гетероциклических соединений.

Изучение состава экстракта жмыха винограда свидетельствует, что большинство указанных соединений обладают способностью к ингибированию скорости атмосферной коррозии. Однако остается невыясненным, какие именно химически активные соединения экстрактивной части жмыха винограда вносят основной вклад в торможение коррозионных процессов, что и явилось целью настоящей работы.

Используя вычислительные методы квантовой химии, можно получить информацию на уровне электронного строения молекул и атомов, а также структурные и энергетические характеристики, позволяющие оценить степень взаимодействия с поверхностью металла. В качестве объекта исследования были рассмотрены терпеновые соединения – линалоол и нерол, а также альдегиды – коричный и бензойный. Квантово-химические расчеты параметров строения и волновой функции проводили по программе *HyperChem Version Professional Release 6.03*.

Значения энергии ВЗМО ($E_{ВЗМО}$) часто связывают со способностью молекулы отдавать электрон (т. е. выступать в качестве донора электронов), в то время как $E_{НВМО}$ указывает на способность молекулы принимать электрон. Поскольку в исследуемой системе взаимодействие происходит по донорно-акцепторному механизму, то высокие значения $E_{ВЗМО}$ указывают на повышенную склонность молекулы ингибитора к переносу электронов с негативно заряженных центров на вакантные d – орбитали металла (в нашем случае Fe). Поэтому более высокое значение энергии ВЗМО молекулы ингибитора свидетельствует о его повышенной адсорбционной способности (за счет влияния на процесс переноса заряда через адсорбированный слой) и, как следствие, более высокой ингибирующей эффективности. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты расчетов квантово-химических характеристик молекул соединений, входящих в состав изопропанольного экстракта жмыха винограда

| Молекула | $E_{ВЗМО}$ (eВ) | $E_{НВМО}$ (eВ) | $\Delta E_{Н-В}$ (eВ) | χ , (eВ) | σ , (eВ) | ΔN |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|---------------|-----------------|------------|
| Бензойный альдегид | -10,22 | -0,56 | 9,66 | 5,39 | 0,207 | 0,16 |
| Коричный альдегид | -9,40 | -1,00 | 8,4 | 5,20 | 0,238 | 0,21 |
| Нерол | -8,23 | -0,28 | 7,97 | 4,25 | 0,251 | 0,34 |
| Линалоол | -9,69 | 0,15 | 9,84 | 4,77 | 0,203 | 0,22 |

Примечание: $E_{ВЗМО}$ и $E_{НВМО}$ – энергии высшей занятой и низшей вакантной молекулярной орбитали, $\Delta E_{Н-В}$ – величина энергетического щели, χ - абсолютная электроотрицательность ($\chi = -[\epsilon_{(ВЗМО)} + \epsilon_{(НВМО)}] \cdot \frac{1}{2}$), σ – абсолютная жесткость ($\sigma = -[\epsilon_{(ВЗМО)} - \epsilon_{(НВМО)}]$), ΔN – степень переноса заряда

$$\left(\Delta N = \frac{\chi_A - \chi_B}{\sigma_A - \sigma_B} \right)$$

Для рассмотренных молекул значения энергии ВЗМО уменьшаются в ряду: бензойный альдегид > коричный альдегид > линалоол > нерол.

В табл. 1 приведены рассчитанные значения величин энергетического зазора исследуемых молекул. Известно, что низкие значения этой энергии молекулы ($\Delta E = E_{НСМО} - E_{ВЗМО}$) свидетельствуют об уменьшении электронной стабильности и повышении реакционной способности (ингибирующей эффективности). Так, значения величин энергетического зазора для исследуемых молекул увеличиваются в ряду: нерол < коричный альдегид < бензойный альдегид < линалоол, указывая, что наименее устойчивые молекулы являются более сильными ингибиторами. Рассчитанные значения ΔN_{Fe} для исследованных объектов показывают, что максимальная степень переноса заряда у нерола (табл. 1).

Выводы

Таким образом, в работе показано, что экстракт жмыха винограда может быть использован в качестве летучего ингибитора атмосферной коррозии. Формируемая пленка из паров экстракта тормозит как катодную так и анодную реакции коррозии. Квантово-химическим расчетами показано, что наибольший вклад в торможение коррозионного процесса среди альдегидов и терпеновых соединений вносят коричный альдегид и нерол.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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. – Vol. 49. – № 3. – P. 318–325.
2. 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. – №. 2(6). – P. 43–49.