

УДК 620.197.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКТОВ ХВОЙНЫХ ДЕРЕВЬЕВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

В. И. Мишууров, А. С. Кулакова

Донской государственной технической университет (г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация)

Применение ингибиторов коррозии металлов на основе различных отходов производств экономически и экологически оправданно. Широкий интерес представляет возможность использования в качестве ингибиторов коррозии экстрактов растительных отходов. Значительная доля деревообработки приходится на хвойные породы деревьев, кора и хвоя при этом не перерабатываются. Хвойные породы деревьев содержат дубильные вещества — танины. Практика коррозионных исследований показывает, что танины различной структуры могут проявлять защитные свойства в кислых средах. В работе определено наличие танинов в изопропиловых экстрактах отходов еловых и сосновых пород деревьев. Данные экстракты могут являться эффективными ингибирующими добавками при коррозии стали в 1 М серной кислоте.

Ключевые слова: низкоуглеродистая сталь, кислотная коррозия, зеленые ингибиторы коррозии, танины, растительные экстракты.

INVESTIGATION OF CONIFEROUS TREE EXTRACTS AS CORROSION INHIBITORS

V. I. Mishurov, A. S. Kulakova

Don State Technical University (Rostov-on-Don, Russian Federation)

The use of metal corrosion inhibitors based on various industrial wastes is economically and environmentally justified. Of wide interest is the possibility of using plant waste extracts as corrosion inhibitors. A significant part of woodworking falls on coniferous trees, bark and needles are not processed. Coniferous trees contain tannins. The practice of corrosion studies shows that tannins of various structures can exhibit protective properties in acidic environments. The work has determined the presence of tannins in iso-propyl extracts of spruce and pine tree wastes. These extracts can be effective inhibitors for steel corrosion in 1 M sulfuric acid.

Keywords: mild steel, acid corrosion, green corrosion inhibitors, tannins, plant extracts.

Введение. Защита металлов от коррозии с использованием ингибиторов успешно применяется в различных отраслях промышленности. Особый интерес представляет обеспечение защиты металлов в кислых средах, поскольку кислоты являются важным технологическим реагентом и проявляют наибольшую агрессивность по отношению к конструкционным металлам и сплавам [1]. В качестве ингибиторов кислотной коррозии могут выступать различные поверхностно-активные органические вещества, однако развитие зеленых принципов химии заставляет рассматривать альтернативные источники получения химических реактивов. В частности, целесообразным является получение и использование экстрактов различных растительных отходов, поскольку многие материалы растительного происхождения богаты соединениями класса танинов, способных проявлять ингибиторные свойства [2–3].

В Российской Федерации одним из источников растительных отходов является деревообрабатывающая промышленность, в частности отходами производств могут выступать непригодные остатки хвойных деревьев, а именно листва (хвоя) и кора. Как показано в работах [4–5], сосновая кора богата дубильными компонентами танинового ряда, однако в работе

предлагается использование водно-щелочных растворов. В то же время танины могут быть извлечены из коры и листвы деревьев органическими и водно-органическими растворителями [6].

В данной работе проведено извлечение дубильных компонентов из листвы и коры деревьев хвойных пород с использованием органических растворителей и исследование их ингибирующей способности по отношению к коррозии низкоуглеродистой стали в растворе серной кислоты.

Основная часть. Экстракция танинов. Для экстрагирования были взяты отдельно хвоя и кора деревьев еловых и сосновых пород. Весь растительный материал предварительно был высушен на воздухе при комнатной температуре и дополнительно в сушильном шкафу при температуре 100 °С до постоянной массы. После чего он измельчался в электромеханическом гриндере.

В качестве растворителя-экстрагента был выбран изопропиловый спирт технической чистоты. Брали 5 г подготовленного растительного материала и заливали 50 мл спирта, выдерживали при комнатной температуре в течение суток, после чего отфильтровывали. Полученные таким образом экстракты использовали в качестве ингибирующих добавок без дополнительной подготовки.

Содержания фенолов в экстрактах. Определение общей концентрации полифенолов проводили по методу Синглетона и Росси: к 0,5 мл аликвоты экстракта или стандартного раствора галловой кислоты (от 25 до 250 мг/л) добавляли 2,5 мл разведенного реактива Фолина-Чокальтеу (1:10). Спустя три минуты вносили 2,0 мл 7,5-процентного раствора Na_2CO_3 , встряхивали и оставляли на два часа при комнатной температуре. По истечении времени выдержки определяли оптическую плотность спектрофотометрическим методом при длине волны 765 нм. Концентрацию полифенолов в экстрактах выражали эквивалентно галловой кислоте. Результаты измерений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Общее содержание полифенолов в экстрактах хвойных материалов

Растительный материал	Концентрация полифенолов, г/л
Еловая хвоя	4,47
Сосновая хвоя	2,47
Еловая кора	1,61
Сосновая кора	1,22

Как видно по полученным результатам, хвоя (в особенности еловая) заметно богаче полифенольными соединениями по сравнению с корой. Важно, что соединения полифенольного ряда определяются во всех предложенных растительных материалах, что дает возможность сравнения ингибирующей способности полученных экстрактов в предположении, что их защитные свойства определяются именно присутствием полифенолов.

Коррозионные исследования. Определение ингибирующей способности экстрактов проводили по отношению к низкоуглеродистой стали марки Ст-3 в растворе серной кислоты с концентрацией 1 моль/л. Объемы экстрактов вносили из расчета содержания полифенолов, которое варьировали от 25 до 150 мг/л. Методика подготовки металлических образцов, проведения гравиметрических испытаний и обработка результатов предложены ранее [7]. Некоторые результаты коррозионных испытаний представлены на рис. 1.

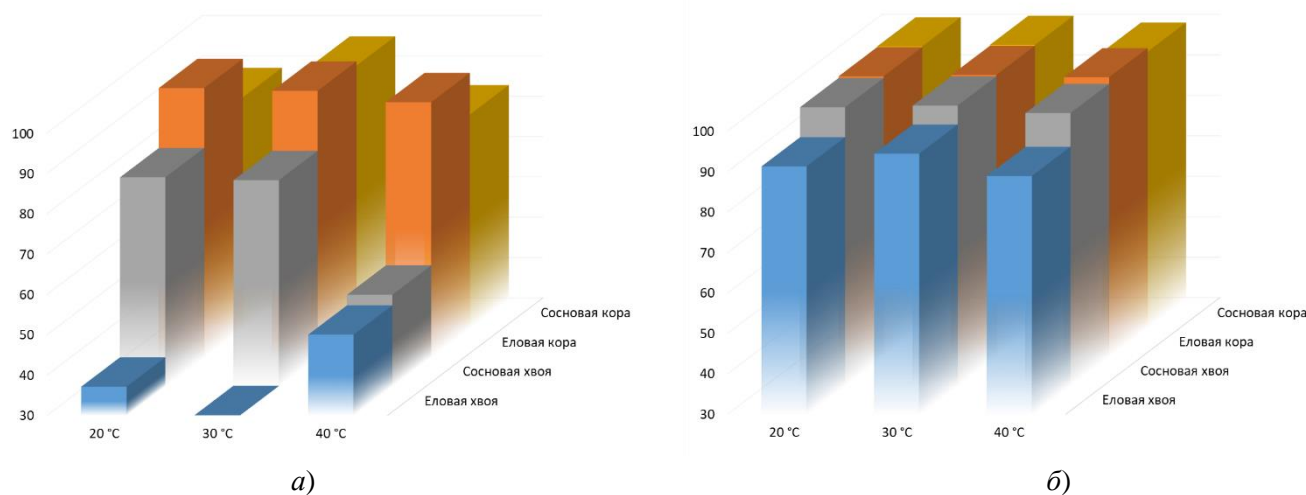


Рис. 1. Степень защиты Z, %, стали в растворе H₂SO₄ 1 М при концентрации добавок 50 (А) и 150 (Б) мг/л

При малых концентрациях добавки экстракты коры обладают лучшим защитным действием, с увеличением концентрации полифенолов (более 100 мг/л) степень защиты всех экстрактов имеет стабильно высокое значение, что указывает на преимущественно блокировочный характер действия активных компонентов добавки. С ростом температуры при всех исследованных концентрациях наблюдается снижение ингибирующей способности экстрактов, что может говорить об относительно низкой степени химической адсорбции полифенолов на поверхности металла.

Экстракты хвои и коры существенно различаются по внешнему виду, в частности, по окраске. Хвойные растворы имеют насыщенную зеленую окраску, в то время как растворы коры окрашены незначительно и в большей степени прозрачные. По всей видимости, компоненты растворов, ответственные за окраску, или какие-либо другие компоненты, природа которых не установлена, могут оказывать негативное влияние на защитное действие полифенолов, что хорошо видно на примере работы добавок экстрактов еловой хвои при концентрациях менее 50 мг/л.

Заключение. Изопропиловый спирт является хорошим растворителем-экстрагентом по отношению к растительным материалам хвойных пород. Хвоя (иголки) еловых и сосновых пород деревьев содержит большее количество таннинов (полифенолов) по сравнению с корой, однако она также обогащена и другими компонентами, препятствующими проявлению высоких защитных свойств соединений полифенольной группы, особенно при малых концентрациях добавки. Экстракты еловой и сосновой коры проявляют высокие защитные свойства по отношению к низкоуглеродистой стали при ее коррозии в сернокислых растворах во всем диапазоне исследованных концентраций.

Библиографический список

1. Иванов, С. М. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах / С. М. Иванов. — Москва : Металлургия, 1986. — 175 с.
2. Bilgiç, S. Plant extracts as corrosion inhibitors for mild steel in H₂SO₄ and H₃PO₄ media – Review II / S. Bilgiç // Int. J. Corros. Scale Inhib. — 2022. — Vol. 11. — no. 1. — PP. 1–42.
3. Rajendran, S. Green solution to corrosion problems – at a glance / S. Rajendran et. al. // Int. J. Corros. Scale Inhib. — 2019. — Vol. 8, no. 3. — PP 437–479.

4. Рязанова, Т. В. Характеристические параметры процесса экстракции коры сосны водно-щелочным раствором / Т. В. Рязанова, Ю. А. Тюлькова // Химия растительного сырья. — 2011. — № 4. — С. 49–52.

5. Моделирование процесса экстракции коры сосны водно-щелочным раствором / Ю. А. Тюлькова, Т. В. Рязанова, О. Н. Еременко, С. В. Ушанов // Журнал СФУ. Серия: химия. — 2013. — Т. 6, № 3. — С. 321–327.

6. Tan, K.W. A correlation study on the phenolic profiles and corrosion inhibition properties of mangrove tannins (*Rhizophora apiculata*) as affected by extraction solvents / K. W. Tan, M. J. Kassim // Corrosion Science. — 2011. — № 53. — PP. 569–574.

7. Продукты конверсии биомассы как ингибиторы коррозии стали / В. И. Мишуров, Е. Н. Шубина, В. А. Клушин [и др.] // Журнал прикладной химии. — 2019. — Т. 92, № 5. — С. 585–589.

Об авторах:

Мишуров Владимир Игоревич, доцент кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), кандидат химических наук, vimishurov@gmail.com

Кулакова Анна Сергеевна, магистрант кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), annakulakova308@gmail.com

About the Authors:

Mishurov, Vladimir I., Associate professor, Department of Chemical Technologies in Oil and Gas Industry, Don State Technical University (1, Gagarina sq., Rostov-on-Don, RF, 344003), Cand. Sci., vimishurov@gmail.com

Kulakova, Anna S., Master degree student, Department of Chemical Technologies in Oil and Gas Industry, Don State Technical University (1, Gagarina sq., Rostov-on-Don, RF, 344003), annakulakova308@gmail.com