

**Чигиринець О.Е.**

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

## ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ОБРОБКИ ШКАРАЛУПИ ВОЛОСЬКОГО ГОРІХА НА ЇЇ ЕКСТРАКТИВНІСТЬ ТА АНТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ

У статті наведено результати досліджень із впливу ультразвукової обробки дисперсних порошків шкаралупи волоського горіха на екстрактивність у воді та їх протикорозійну ефективність для захисту прокородованої металевої поверхні. Встановлено, що ефективність протикорозійного захисту Ст3 залежить від рівня екстрагованості шкаралупи волоського горіха. Механізм впливу екстрактивних речовин шкаралупи на корозійні процеси на поверхні металу полягає у хімічній взаємодії з продуктами корозії з утворенням малорозчинних комплексних сполук, які сприяють гальмуванню швидкості корозії. В роботі показано, що для підвищення екстрактивності порошку шкаралупи волоського горіха можливо застосування ультразвукової обробки, яка дозволяє збільшити дисперсність порошку. За 15 хвилин ультразвукової обробки середній розмір частинок змінюється зі 100 мкм до 50 мкм. Дослідженнями встановлено, що обробка ультразвуком протягом 15 хвилин сприяє також збільшенню кількості водорозчинних органічних речовин шкаралупи на 22%. Підвищення екстрагованості порошку рослинного походження можна також досягти за рахунок поєднання ультразвукової обробки порошкової суміші у сухому вигляді з додатковим використанням хімічних речовин – модифікаторів. Найбільш ефективним модифікатором, який сприяє збільшенню водорозчинної частини порошку є цинк фосфорнокислий. Вірогідно під час ультразвукової обробки відбувається ряд хімічних реакцій з компонентами рослинного порошку з утворенням водорозчинних речовин. Комплексна обробка порошку шкаралупи ультразвуком з цинк фосфорнокислим дозволяє збільшити екстрактивність вихідного порошку шкаралупи майже на 50%. Збільшує екстрактивність також щавлевокислий амоній. Модифікатори двовуглекислий цинк та двовуглекислий амоній не демонструють підвищення екстрагованості за рахунок вірогідного розкладу солі з утворенням вуглекислого газу. Показано, що швидкість корозії сталі із шаром іржі суттєво гальмується в водних екстрактах порошків шкаралупи волоського горіха. Модифікація порошку за допомогою ультразвуку дозволяє збільшити ефективність протикорозійного захисту сталі із шаром модельної іржі.

**Ключові слова:** ультразвукова обробка, шкаралупа волоського горіха, екстрактивність, інгібітор корозії, протикорозійна ефективність.

**Постановка проблеми.** Підготовка поверхні металопродукції та металопрокату для нанесення захисних протикорозійних покриттів, особливо у випадку, коли на поверхні присутні продукти корозії, вимагає додаткових витрат. Методи, за допомогою яких вирішуються подібні операції, пов'язані із використанням або токсичних реагентів, таких як неорганічні та органічні кислоти, або механічних методів, таких як дробе- та піскоструминна обробка, які також є проблемними, оскільки сприяють забрудненню середовища. Проте підвищення рівня захисних властивостей покриттів, що наносяться по прокородованій поверхні, можна досягти за рахунок використання в лакофарбових покриттях спеціальних добавок, які за рахунок власної екстрактивної частини призводять до інертизації продуктів атмосферної корозії на поверхні металу та підвищення стійкості лакофарбового покриття.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Перспективними є складові у лакофарбові покриття, які виготовлені із натуральної рослинної сировини, яка щорічно відновлюється. Одним із напрямків в розробці таких складових є використання кісточкових відходів від переробки фруктів та ягід, наприклад шкаралупи горіхів, кісточок персиків, абрикоса, вичавок винограду. Всі ці добавки мають виражені протикорозійні властивості [1-2]. При введенні в ґрунти-праймери, вони надають останнім властивості до взаємодії із продуктами корозії, що знаходяться на поверхні металу. Механізм впливу на продукти корозії пов'язують із хімічною взаємодією органічних екстрактивних сполук рослинних порошків з утворенням нерозчинних комплексних сполук на основі катіонів заліза та високомолекулярних жирних кислот, альдегідів та фенольних

сполук [3]. Екстрактивні речовини рослинних кісточкових порошків є високо реакційними, проте їх кількість може бути недостатньою для повної інертизації продуктів корозії.

Оскільки саме екстрактивна частина грає найважливішу роль у подавленні корозійних процесів під плівкою покриття, то важливою задачею є підвищення вмісту екстрактивної частини пігментів та наповнювачів.

Вибір кісточкової сировини для використання її в складі лакофарбових покриттів обумовлений їх щорічним багатоннажним накопиченням та екологічною чистотою. На сьогодні відомо про широкі дослідження порошків шкаралупи горіхів кеш'ю, кокосової шкаралупи, рисового лушпиння, фінікового насіння та ін. [4]. Причому як протикорозійний компонент використовується не тільки помелена шкаралупа, але і його екстрактивні компоненти. Так авторами [5] досліджено шкаралупу горіха кеш'ю, в якій встановлено наявність широкого спектру екстрактивних органічних речовин, які можна застосувати для отримання «зелених» покриттів, що володіють, в тому числі, і протикорозійними властивостями.

Порошок шкаралупи волоського горіха відомий як протикорозійна добавка для лакофарбових ґрунтів з властивостями до хімічної модифікації шару іржі на поверхні металу [3]. Загальною рисою рослинних порошків є те, що вони є малорозчинними речовинами, проте при настоюванні в розчиннику здатні до часткового екстрагування.

Механізм впливу антикорозійних наповнювачів рослинного походження у складі лакофарбових матеріалів полягає у впливі на поверхню металу та оксиди заліза саме екстрактивної частини рослинних порошків. Тому кількість екстрактивних компонентів сировини наповнювачів перш за все обумовлює їх протикорозійну ефективність.

Зрозуміло, що у вихідній кісточковій рослинній сировині вміст екстрактивних компонентів не достатній. Так, за результатами досліджень авторів [6] в шкаралупі волоського горіха міститься лише 10,6%, в шкаралупі мигдалю 5,7%, а в шкаралупі кедрового горіха лише 4,5% екстрактивних речовин. Підвищення вмісту екстрактивної частини можна досягти різними методами, наприклад підвищенням дисперсності порошку наповнювача або за рахунок хімічних реакцій з реагентами - модифікаторами.

На сьогоднішній день набув популярності метод подрібнення великої кількості різноманітних матеріалів за допомогою дії ультразвуку (УЗ). Отримання матеріалів надтонкої дисперсності

(частки розміром 1 мкм і менше) має велике значення, оскільки від ступеня подрібнення залежить багато їх властивостей [7]. Існує безліч способів подрібнення твердих речовин (подрібнення сухих порошків, подрібнення в рідкому середовищі за допомогою кульових, струминних та вібраційних млинів), але вони подрібнюють до розмірів близько 100 мкм. І лише ультразвукове подрібнення дозволяє отримати частинки розміром 1 мкм і менше.

Ультразвуковий спосіб екстракції (особливо біологічно активних речовин) є економічно вигідним у промисловості. Диспергування відбувається за рахунок кавітації і взаємного тертя часток, що швидко рухаються і співударяються. Застосування ультразвуку високої інтенсивності дозволяє збільшити швидкість перебігу процесу (у 10–100 разів), підвищити вихід речовин, що екстрагуються, забезпечити екстракцію речовин, недоступних іншими способами, проводити екстракцію при кімнатній температурі, відмовитися від застосування токсичних екстрагуючих агентів, наприклад спирту або бензину.

**Постановка завдання.** Враховуючи багатифункціональність методу ультразвукового подрібнення, актуальним є дослідження впливу ультразвуку на процес подрібнення шкаралупи волоського горіха та збільшення кількісного виходу екстрактивних речовин. Необхідним є підбір модифікаторів для процесу сухого ультразвукового подрібнення шкаралупи, які сприятимуть збільшенню кількості водорозчинної екстрактивної частини сировини та ефективності протикорозійного захисту Ст3 з шаром продуктів корозії.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Обробку рослинної сировини ультразвуком здійснювали за допомогою вітчизняного приладу УЗДН – А на максимальному рівні інтенсивності та синхронізації. Ультразвукова обробка сумішей порошків проводилася у сухому вигляді протягом 15 хвилин. Контролювали температуру порошку до та після обробки ультразвуком. Вона не повинна збільшуватися більше ніж 50–60°C.

Екстрактивність порошків визначали до та після ультразвукової обробки, а також у присутності та без добавок реактивів, що виконують роль модифікаторів сировини. Як модифікатори використовували амоній двовуглекислий  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (АД), амоній шавлевокислий  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (АЩ) та цинк двовуглекислий (ЦД) в концентраціях 2%, цинк фосфорнокислий  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ЦФ) в концентраціях 2, 5, 10%.

Для визначення вмісту екстрактивних речовин у рослинній сировині отримували водні екстра-

кти шляхом настоювання в дистильованій воді порошку шкаралупи горіха у співвідношенні 1:10 протягом доби. Через добу одержаний розчин ретельно фільтрували. Після цього відфільтрований розчин упарювали у відповідному посуді, у сушильній шафі при температурі 80°C.

Визначення протикорозійної ефективності рослинної сировини здійснювали методом поляризаційного опору. Протикорозійні випробування проводили на зразках циліндричних сталі марки Ст3 із шаром модельної іржі товщиною 20 мкм, які досліджувались у водних екстрактах наповнювачів для лакофарбових покриттів.

Для отримання іржі циліндричні зразки, які були попередньо підготовлені шляхом ретельного зачищення за допомогою шліфувальної машинки та вручну, знежирювали етиловим спиртом та закріплювали на спеціальних тримачах. Наступною підготовчою операцією було травлення протягом 6 хвилин у 10%-ній соляній кислоті при температурі 60–70°C, після чого ретельно промивали дистильованою водою.

Іржу отримували на попередньо підготовлених зразках. Для цього зразки поміщали в ємність з водою, що інтенсивно аерується, на 15 хвилин, після чого сушили 15 хвилин на повітрі. Таку операцію повторювали 3 рази. Після завершення процесу зразки з іржею залишали сушитися на повітрі на 1 добу. Сформований шар іржі мав товщину 20 мкм.

Рівень корозійного руйнування оцінювали за поляризаційним струмом ( $I_p$ ), який вимірювали за допомогою приладу для вимірювання поляризаційного опору УК-2М. Заміри проводили протягом 10 днів в один і той же час доби. Після закінчення експериментів аналізували зовнішній вигляд зразків.

Для однокомпонентних розчинів за значеннями  $I_p$  на останній день вимірів розраховували коефіцієнт гальмування корозії ( $\gamma$ ) за формулою

$$\gamma = \frac{I_0}{I_i},$$

де  $I_0$  – поляризаційний струм в системі без інгібуючої добавки (у дистильованій воді), мм/рік;

$I_i$  – поляризаційний струм в системі з інгібуючою добавкою, мм/рік.

У роботі проведено дослідження щодо визначення екстрактивності досліджуваних порошків шкаралупи волоського горіха за впливу ультразвукової обробки. Показано, що без ультразвукового впливу кількість екстрагованих речовин складає 1,73%. Проведення ультразвукової обробки призводить до значного збільшення виходу екстрагованих речовин практично прямо пропорційно часу

обробки (рис. 1). Отримані дані показують, що найбільшу екстрактивність порошок шкаралупи волоського горіха має при обробці ультразвуком протягом 15 хвилин, яка досягає 2,12%. Враховуючи, що подальше збільшення часу обробки не є економічно доцільним, то всі дослідження проведено за умови обробки сировини ультразвуком протягом 15 хвилин.

Дослідження зміни дисперсності обробленого ультразвуком порошку шкаралупи волоського горіха порівняно з вихідним за допомогою мікроскопа біологічної серії «БЮЛАН 70» показало, що дисперсність збільшується від 50 мкм (необроблений порошок ультразвуком) до 25 мкм (15 хвилин ультразвукової обробки).



Рис. 1. Вплив часу обробки ультразвуком на екстрактивність порошку шкаралупи волоського горіха

Оскільки екстрактивність порошку шкаралупи волоського горіха є недостатньою, то закономірно, що додаткова обробка модифікатором може вплинути на підвищення вмісту водорозчинних речовин шкаралупи. В якості модифікаторів обрано амоній двовуглекислий (АД), цинк фосфорнокислий (ЦФ), цинк двовуглекислий (ЦД), амоній щавлевокислий (АЩ) та натрій лимоннокислий (НЛ). Дослідження свідчать, що одночасне подрібнення порошку шкаралупи та модифікаторів призводить до підвищення рівня екстрагованості порошку шкаралупи (рис. 2).

Аналіз отриманих даних досліджень впливу різних добавок на екстрактивність показує, що найбільший вміст екстрактивних речовин утворюється при використанні модифікатора цинку фосфорнокислого, а менший – у присутності двовуглекислого амонію. Останній ефект, мабуть, пов'язаний з тим, що під час ультразвукової обробки двовуглекислий амоній розкладається з утворенням газів.

У той самий час, у роботі [8] показано, що при взаємодії з двовуглекислим амонієм утворюються амонійні солі жирних кислот, які грають

позитивну роль у підвищенні протикорозійної ефективності порошку шкаралупи волоського горіха.

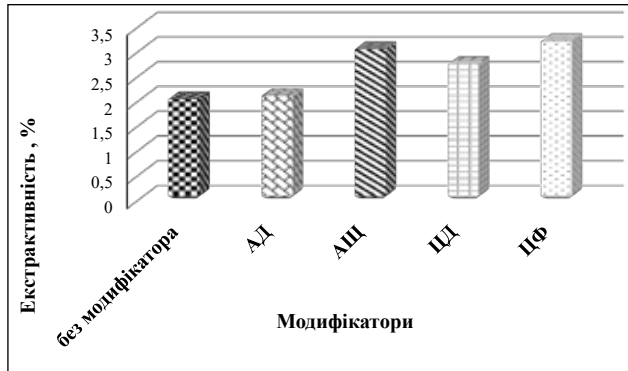


Рис. 2. Вміст екстрактивних речовин порошку шкаралупи волоського горіха при спільній дії ультразвукової обробки та модифікаторів (2 мас.%, 15 хвилин ультразвукової обробки)

В роботі досліджено вплив концентрації модифікатора цинку фосфорнокислого на екстрагованість порошку шкаралупи волоського горіху. Результати представлені на рис. 3. Встановлено, що зі збільшенням концентрації модифікатора від 2 до 10% екстрактивність порошку прямо пропорційно зростає.

Протикорозійну ефективність екстракту порошку шкаралупи волоського горіха, обробленого ультразвуком та модифікаторами, досліджено шляхом визначення зміни швидкості миттєвої корозії сталі у розчинах екстрактів (табл. 1).

Отримані результати свідчать, що модифікатор ЦФ сприяє більш ефективному екстрагуванню та значному гальмуванню корозійного процесу, що відбувається на поверхні прокородованої Ст3 в водному екстракті волоського горіха.

Такий ефект, вірогідно, пов'язаний зі збільшенням екстрактивної частини порошку шкаралупи.

Також ймовірним є утворення на поверхні металу комбінаційних шарів на основі як органічних речовин екстракту рослинного порошку, так і фосфатів цинку. Зі збільшенням концентрації цинку фосфорнокислого та ультразвукової обробки ефективність гальмування корозійного процесу зростає від 2,47 до 4,14, що збільшує ефективність гальмування швидкості корозії практично в 2 рази.

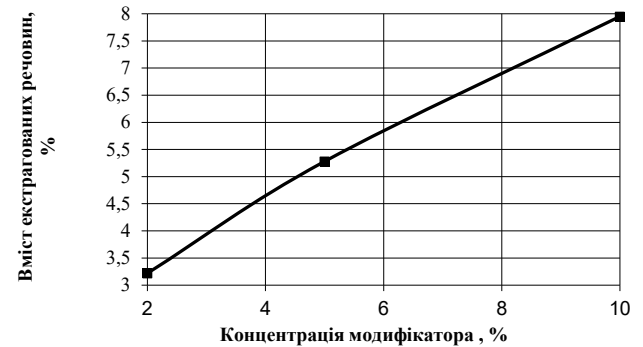


Рис. 3. Вплив концентрації цинку фосфорнокислого при обробці ультразвуком порошку шкаралупи волоського горіха на його екстрактивність

Серед інших модифікаторів ефективним є амоній двовуглекислий, в присутності якого при ультразвуковій обробці суміші утворюється екстракт, який забезпечує гальмування процесу корозії більше, ніж утричі.

**Висновки.** В роботі показано, що для підвищення екстрагованості рослинних порошоків шкаралупи волоського горіха при ультразвуковому подрібненні доцільно використовувати модифікатори, серед яких найбільш ефективним є цинк фосфорнокислий, який сприяє підвищенню як екстрактивності сировини, так і рівня протикорозійної ефективності Ст3 з шарами продуктів корозії.

Таблиця 1

Коефіцієнт гальмування швидкості корозії, визначена поляризаційним методом, на 10 добу експозиції зразка Ст3 із шаром модельної іржі в екстрактах шкаралупи волоського горіха

Модифікатор	Вміст модифікатора в суміші з порошком шкаралупи волоського горіха %	Наявність обробки ультразвуком, 15 хв.	Коефіцієнт гальмування $\gamma$ (на 10 добу)
Цинк фосфорнокислий	—	—	2,47
	2	+	4,23
	5	+	6,04
	10	+	4,17
Цинк двовуглекислий	2	+	1,65
Амоній шавлевокислий		+	1,51
Амоній двовуглекислий		+	3,79

## Список літератури:

1. Чигиринец Е.Э. Защита от коррозии преобразователями ржавчины на основе промышленных отходов растительного происхождения. *Теория и практика металлургии*. 2001. №1. С. 58–60.
2. Чигиринец Е.Э., Пинчук С.И., Стовпченко А.П., Полякова Н.В. Разработка принципов рационального использования ресурсов при защите прокорродированных металлоконструкций от коррозии. *Теория и практика металлургии*. 2005. № 1–2. С. 127–130.
3. Чигиринец Е.Э., Феденко В.С., Стовпченко А.П., Липатов С.Ю. Спектральные исследования изменения продуктов коррозии стали под воздействием соединений растительных веществ. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2005. № 2. С. 13–17.
4. Sienkiewicz N., Dominic M., Parameswaranpillai Jy. Natural Fillers as Potential Modifying Agents for Epoxy Composition: A Review. *Polymers*. 2022. 14(2). 265. <https://doi.org/10.3390/polym14020265>
5. Zafar F., Ghosal A., Sharmin E., Nishat N. Cashew Nut Shell Liquid (Phenolic Lipid) Based Coating: Polymers to Nanocomposites. // Shahid- ul -Islam. *Integrating Green Chemistry and Sustainable Engineering*. 2019. P. 255–290.
6. Queirós Carla S. G. P., Cardoso S., Lourenço A., Ferreira J., Miranda I., Lourenço Maria José V., Pereira H. Characterization of walnut, almond, and pine nut shells regarding chemical composition and extract composition *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2020. V. 10. P. 175–188. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00424-2>
7. Ye X., Jun Xue S., Shi J. Physical and Mechanical Pretreatment of the Raw Material for the Extraction of Health-Promoting Components.// Jingdun Jia, Donghong Liu, Haile Ma *Advances in Food Processing Technology*. 2019. P. 209–230.
8. Чигиринец Е.Э., Торопин Н.В., Липатов С.Ю. Влияние механохимической прививки азотсодержащих соединений на состав водного экстракта порошка скорлупы грецкого ореха. *Вопросы химии и химической технологии*. 2004. № 6. С. 128–131.

#### Chyhyrynets O.E. INFLUENCE OF ULTRASONIC TREATMENT OF COMBINED MIXTURES BASED ON WALNUT SHELL AND TITANIUM DIOXIDE ON THEIR EXTRACTIVENESS

*The article presents the results of research on the effect of ultrasonic treatment of dispersed powders of walnut shell on extractability in water and their anti-corrosion effectiveness for the protection of a corroded metal surface. It was established that the effectiveness of the anti-corrosion protection of St3 depends on the level of extractability of the walnut shell. The mechanism of influence of extractive substances of the shell on corrosion processes on the surface of the metal consists in chemical interaction with corrosion products with the formation of poorly soluble complex compounds that contribute to inhibition of the corrosion rate. The work shows that to increase the extractability of the walnut shell powder, it is possible to use ultrasonic treatment, which allows to increase the dispersion of the powder. In 15 minutes of ultrasonic treatment, the average particle size changes from 100 μm to 50 μm. Studies have shown that ultrasound treatment for 15 minutes also increases the amount of water-soluble organic substances in the shell by 22%. Increasing the extractability of powder of plant origin can also be achieved by combining ultrasonic treatment of the powder mixture in dry form with the additional use of chemical substances – modifiers. The most effective modifier that helps increase the water-soluble part of the powder is zinc phosphate. Probably, during ultrasonic treatment, a number of chemical reactions occur with the components of the plant powder with the formation of water-soluble substances. Complex treatment of shell powder with ultrasound with zinc phosphate allows to increase the extractability of the original shell powder by almost 50%. Ammonium oxalic acid also increases extractability. Modifiers zinc bicarbonate and ammonium bicarbonate do not show an increase in extractability due to the probable decomposition of the salt with the formation of carbon dioxide. It is shown that the rate of corrosion of steel with a layer of rust is significantly inhibited in aqueous extracts of walnut shell powders. Modification of the powder with the help of ultrasound allows to increase the effectiveness of anti-corrosion protection of steel with a layer of model rust.*

**Key words:** *ultrasonic processing, walnut shell, extractability, corrosion inhibitor, anti-corrosion efficiency.*