

## РОЗДІЛ IV. МЕХАНОХІМІЯ

УДК 620.197.3

О.І. Сиза, д-р техн. наук

О.М. Савченко, канд. техн. наук

Ю.В. Квашук, аспірант

Чернігівський державний технологічний університет, м. Чернігів, Україна

### ПРОТИКОРОЗІЙНИЙ ЗАХИСТ ОБЛАДНАННЯ ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ У КИСЛОТНИХ РОБОЧИХ СЕРЕДОВИЩАХ

*Запропоновано екологічно безпечний інгібітор корозії сталей (ГС-1) на основі насіння гірчиці для захисту обладнання харчової промисловості. Максимальні захисні властивості спостерігаються при застосуванні інгібітора (30 мл/л) у розчинах хлоридної, винної, лимонної кислот: ступінь захисту  $Z = 89,2 - 97,5\%$ . Інгібітор корозії ГС-1 має високий ступінь захисту, є технологічним, дешевим, відповідає санітарно-гігієнічним нормам, не порушує технологічний процес і не створює загрозу забруднення навколишнього середовища.*

#### Постановка проблеми

Науково-технічний прогрес харчових галузей здійснюється за рахунок удосконалення й інтенсифікації технологічних процесів, використанням підвищених температур і тисків, значних швидкостей потоків продукції, змін рН середовищ у широкому діапазоні. Відповідно зростає корозійно-ерозійний вплив агресивних середовищ і механічних навантажень на конструкційні матеріали і покриття, що призводить до передчасного виходу з ладу машин і обладнання.

У харчових виробництвах використовуються кислі, нейтральні і лужні середовища [1-3]. Значною агресивністю володіють середовища оборотного водопостачання виробничих підприємств [4]. В охолоджувальних водах накопичуються солі, органічні речовини, живі мікроорганізми, і циркуляційні води стають корозійно-агресивним електролітом. У системах водовідведення і водопостачання осаджуються важкорозчинні сполуки, відбувається обростання стінок, що призводить не тільки до інтенсифікації корозійних процесів, але і погіршується теплопередача, підвищується опір середовищу, що рухається, у зв'язку зі зменшенням вільного перетину труб.

Корозійна активність харчових середовищ підвищується при введенні в них в якості технологічних добавок: лимонної, винної, яблучної й інших кислот для надання напоям повноти смаку; молочної кислоти – для підкислювання заторів у варильних цехах пивоварних заводів; сірчаної – для підкиснення заторів у спиртовому виробництві; аскорбінової – для стабілізації пива в якості оксиданта; ортофосфорної – у солодких напоях; сорбінової, бензойної, мурашиної та інших органічних кислот – для підвищення біологічної стійкості безалкогольних напоїв. Найбільш агресивно впливають на технологічні апарати кислотні дезінфікуючі розчини [3].

Прокородовані метали змінюють свій мікрорельєф, збільшуючи невикористані втрати цінної продукції, а також трудові витрати на очищення, мийку і дезінфекцію машин, апаратів, агрегатів, трубопроводів. Крім того, частки зруйнованого металу можуть потрапляти в продукцію, погіршуючи її смакові якості і санітарно-гігієнічні характеристики. Сучасні харчові продукти повинні відповідати вимогам чинного законодавства щодо гранично допустимих концентрацій токсичних елементів, особливо металів [5-7]. Тому перед харчовими і переробними галузями промисловості поставлені задачі підвищення надійності, довговічності машин і устаткування, зниження їх матеріалоемності.

Важливим резервом підвищення ефективності виробництва харчових галузей є розробка і впровадження протикорозійного інгібування, що дозволить істотно підвищити довговічність і надійність машин і агрегатів, систем апаратів і комунікацій, технологіч-

ного і допоміжного обладнання в умовах експлуатації. Сучасні інгібітори корозії досить ефективні, але більшість з них екологічно небезпечні: натрію нітрит, хромати, біхромати та ін. Використання їх у харчовій промисловості недопустиме. Існує потреба розробки інгібіторів корозії для харчової промисловості, а саме екологічно безпечних композицій на основі продуктів біологічного походження. Так, дослідження інгібуючого ефекту відходів пивоварного виробництва показали, що при введенні в них оптимальних добавок NaOH і стабілізуючих мікродобавок можна одержати інгібітори корозії для устаткування і трубопроводів систем охолодження технологічних цехів харчових підприємств. У США використовують пентанову кислоту для захисту металевої тари, у якій зберігають імбирне пиво й оцет. Аргінін оцтовокислий (1 %) застосовують для запобігання корозії сталевих контейнерів з харчовими продуктами [1].

### Мета роботи

Розробка та дослідження дії інгібуючих добавок на основі рослинної сировини, які дозволять забезпечити високий протикорозійний захист в агресивних харчових середовищах, зменшити забруднення металами продуктів харчування, будуть відповідати сучасним санітарно-гігієнічним і екологічним вимогам.

### Об'єкти і методи дослідження

В якості інгібуючої добавки досліджували протикорозійну активність речовин із зерен гірчиці (інгібітор ГС-1). Перспективність вибору гірчиці пов'язана, по-перше, з доступністю сировинної бази, по-друге, з наявністю сульфуру, кисню і нітрогену в складі діючих речовин насіння. Сполуки, що містять сульфур- та нітрогенвмістні сполуки зарекомендували себе ефективними інгібіторами кислотної корозії [1].

Моделювання харчових середовищ проводилося відповідно до вимог санітарно-токсикологічних досліджень матеріалів. Для досліджень використано 1н кислі робочі середовища, що застосовуються у харчових виробництвах (лимонна кислота, винна, оцтова, щавлева) та 0,1н та 1н HCl як дезінфікуючий розчин.

Корозійні випробування проводили на зразках сталі 20 електрохімічним (потенціостат П-5827) методом при 293 К. Вагові дослідження проводили на зразках із Ст 3 у вигляді прямокутних пластинок розміром 50,3×22,3×3,2 мм. Поверхню зразків послідовно шліфували на дрібнозернистому папері марок Р 240 – Р 1200, промивали в проточній воді і знежирювали. Після експозиції поверхню зразків звільняли від продуктів корозії, промивали проточною водою, висушували, знежирювали і зважували.

Для оптимізації кількості інгібітора ГС-1 дослідження проводили при концентрації 10; 20; 30 мл/л. Інгібітор ГС-1 – прозора рідина жовтого забарвлення, з вмістом активної речовини 10 мг/мл. Перевагою інгібітора ГС-1 є проста технологія його виробництва й екологічна безпека.

Швидкість корозії оцінювали за формулою:

$$K_m = (m_1 - m_2) / S \cdot \tau, \quad (1)$$

де:  $K_m$  – швидкість корозії, г/(м<sup>2</sup>·год);  $m_1$  – маса зразка до випробування, г;  $m_2$  – маса зразка після випробування, г;  $S$  – площа поверхні зразка, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – тривалість дослідження, години.

Ефективність захисної дії інгібітора корозії оцінювали за ступенем захисту  $Z_m$ :

$$Z_m = [(K_m - K'_m) / K_m] \cdot 100, \% \quad (2)$$

де  $K_m$ ,  $K'_m$  – швидкість корозії за втратою маси металу без інгібітора та з інгібітором, відповідно, г/(м<sup>2</sup>·год).

### Результати дослідження

Оптимальна концентрація інгібітора є важливим параметром, що визначає ефективність захисту. Інгібітор необхідно вводити в агресивні середовища в кількості, достат-

ній для покриття поверхні металу мономолекулярним шаром. Результати електрохімічних досліджень впливу різних концентрацій інгібітора на корозійну стійкість сталі 20 в кислотних середовищах при температурах 293 К наведені на рис. 1 та в табл. 1.

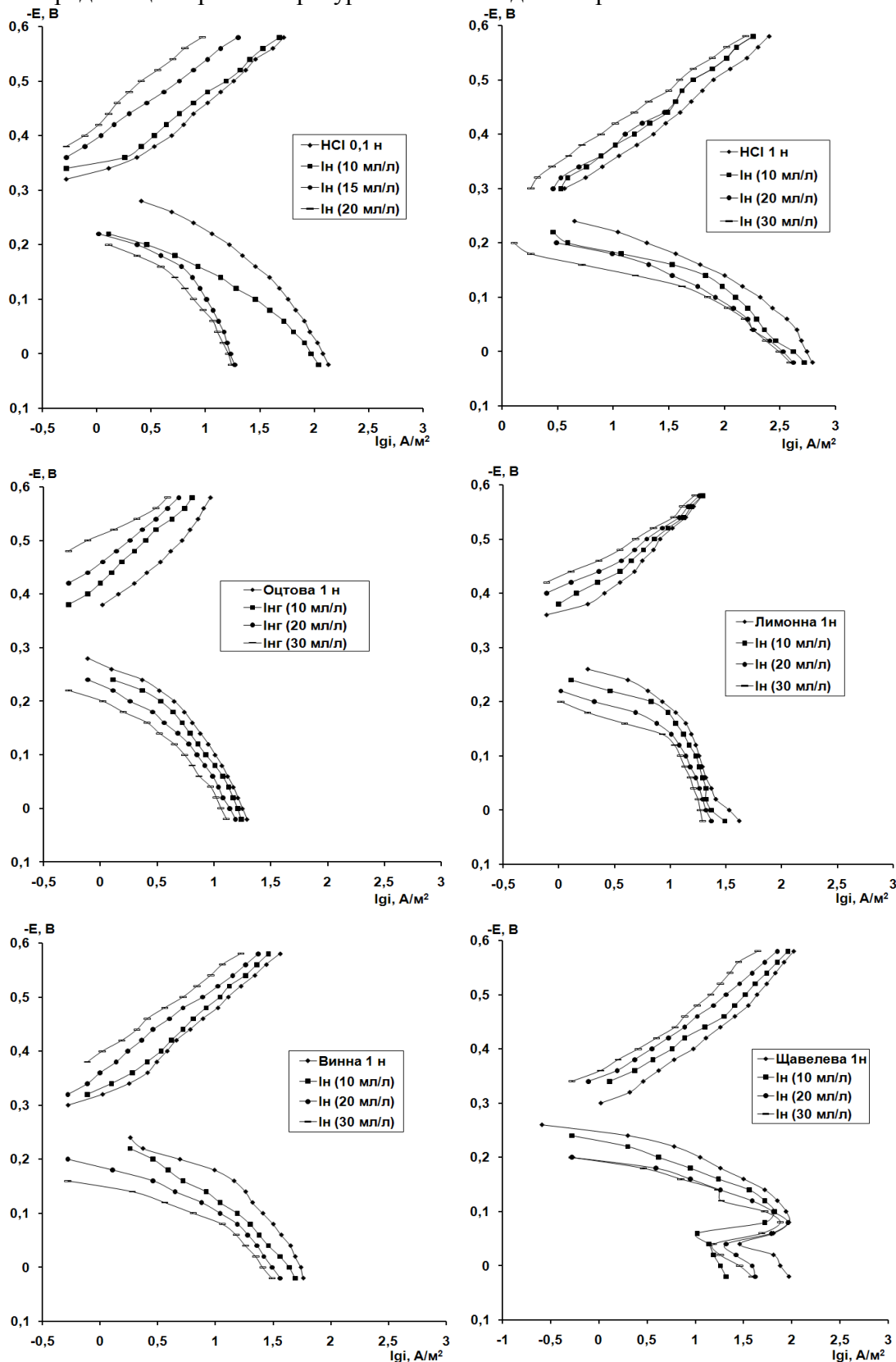


Рис. 1. Поляризаційні катодні й анодні криві сталі 20 у кислотних середовищах

Таблиця 1

Електрохімічні параметри процесу корозії сталі 20 та протикорозійна ефективність інгібітора ГС-1 у розчинах кислот

$I_n$ , мл/л	$i_a$	$\gamma_a$	$Z_a$ , %	$i_k$	$\gamma_k$	$Z_k$ , %	$i_c$	$\gamma_c$	$Z_c$ , %
<b>Хлоридна (0,1н)</b>	38,9			15,49			2,45		
10	13,8	2,820	64,52	5,230	2,96	66,24	0,58	4,22	76,33
20	7,59	5,130	80,49	2,590	5,25	80,96	0,49	5,00	80,00
30	4,90	7,940	87,40	1,660	9,33	89,28	0,39	6,28	84,08
<b>Хлоридна (1 н)</b>	33,88			23,44			2,88		
10	11,75	2,880	65,32	20,89	1,12	10,88	1,95	1,48	32,29
20	9,770	3,470	71,16	20,89	1,12	33,92	1,66	1,73	42,36
30	3,020	11,22	91,09	15,49	1,51	57,30	0,56	5,14	80,56
<b>Оцтова (1н)</b>	5,250			4,170			1,23		
10	4,370	1,200	16,76	2,090	2	49,88	0,71	1,73	42,28
20	2,880	1,820	45,14	1,660	2,51	60,19	0,40	3,08	67,48
30	1,550	3,390	70,48	1,020	4,09	75,54	0,20	6,15	83,74
<b>Лимонна (1 н)</b>	11,22			6,170			1,26		
10	9,120	1,230	18,72	5,010	1,23	18,80	1,02	1,24	19,05
20	4,790	2,340	57,31	3,980	1,55	35,49	0,43	2,93	65,87
30	1,740	6,450	84,49	2,950	2,09	52,19	0,25	5,04	80,16
<b>Винна (1 н)</b>	17,78			7,760			1,38		
10	7,760	2,290	56,36	6,170	1,26	20,49	0,91	1,53	34,78
20	5,250	3,390	70,47	5,250	1,48	32,35	0,65	2,12	52,90
30	3,310	5,370	81,38	2,570	3,02	66,88	0,17	8,12	87,68
<b>Щавлева (1н)</b>	18,2			26,92			1,45		
10	8,910	2,040	51,04	15,49	1,74	42,46	0,65	2,23	55,17
20	3,890	4,680	78,63	10,47	2,57	61,11	0,26	5,58	82,07
30	2,340	7,780	87,14	7,760	3,47	71,17	0,17	8,53	88,28

Збільшення концентрації інгібуючої добавки з 10 до 30 мл/л сприяє зростанню захисних властивостей,  $\gamma_c$  збільшується у 1,7-3,2 рази,  $Z_c$  зростає у 1,1-4,5 рази (табл. 1). При додаванні інгібітора в корозійне середовище відбувається переважно гальмування анодного розчинення металу:  $\gamma_a/\gamma_k = 1,8; 2,24; 3,1; 4,7$  для 1 н розчинів винної, щавлевої, лимонної та 0,1н хлоридної кислот відповідно. В розчині оцтової кислоти дещо активізується гальмування катодного процесу відновлення деполяризатора. Щавлева кислота пасивує поверхню сталі. При інгібуванні 1н розчину щавлевої кислоти спостерігається більш інтенсивне зменшення струму початку пасивації і повної пасивації металу в анодній області при  $\phi_a = -0,1V$  і  $-0,05V$ .

Максимальні захисні властивості за даними вагових досліджень спостерігаються на сталі 20 при введенні в 1н розчин хлоридної, винної та лимонної кислот 30 мл/л інгібітора:  $Z_m = 89,2 - 97,5$  % (табл. 2, рис. 2).

Таблиця 2

Результати гравіметричних досліджень протикорозійної активності інгібітора в 1н розчинах кислот на Ст 3 протягом 24 годин ( $C_{in} = 30$  мл/л)

Кислоти	хлоридна		винна		лимонна		оцтова		щавлева	
	–	Ін	–	Ін	–	Ін	–	Ін	–	Ін
$\Delta m$ , г	0,21	0,005	0,048	0,0035	0,047	0,005	0,013	0,004	0,025	0,012
$Km$ , г/(м <sup>2</sup> ·год)	3,89	0,100	0,864	0,0640	0,864	0,093	0,240	0,078	0,449	0,218
$Z_m$ , %	–	97,50	–	92,700	–	89,20	–	67,50	–	51,65

Зразки в інгібованих розчинах мали на поверхні міцні, рівномірні, матові плівки насиченого сірого кольору. В неінгібованих розчинах даних кислот швидкість корозійного процесу в 14; 9,4 та 7,7 рази вища, на поверхні зразків утворювались пухкі, сірі про-

дукти корозії з прогалинами. Швидкість корозії в розчині щавелевої та оцтової кислот дещо менша, ступінь інгібуючого захисту незначний і сягає 48,45 % і 64,5 %.

Ефективність протикорозійного захисту суттєво не змінюється з подальшим підвищенням кількості інгібітора до 40 мл/л: в 1 н розчині хлоридної кислоти  $Zm = 97,8$  % (рис. 2).

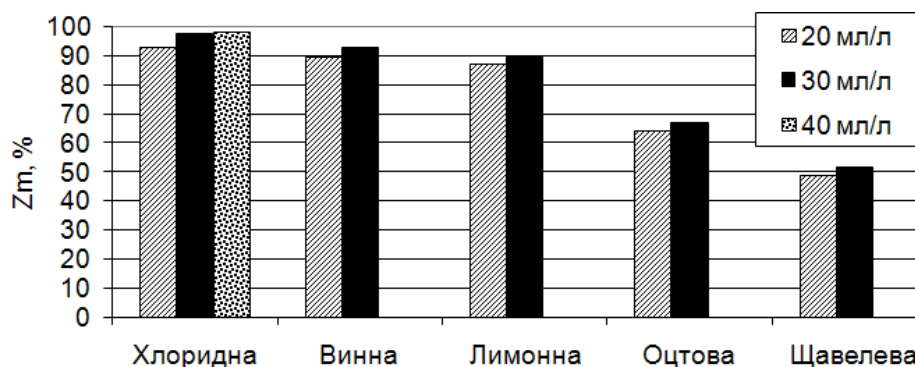
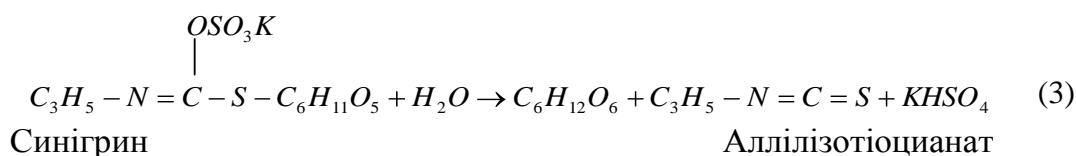


Рис. 2. Ефективність протикорозійного захисту інгібітора ГС-1 в 1н розчинах кислот на Ст 3 протягом 24 годин при 293 К

Даний інгібітор відноситься до органічних сполук, дія яких значною мірою обумовлена тим, що вони адсорбуються на поверхні металу й утворюють плівку, що ізолює цю поверхню від агресивного впливу середовища. Базуючись на знаннях про хімічну будову основних груп речовин, що входять до складу гірчиці, можна прогнозувати механізм дії інгібітора ГС-1. Так, діючою речовиною насіння гірчиці сарептської і чорної є глікозид синігрин (аллілглюкозинолат), а білої – синальбін [8], вміст яких у сарептській – 1,17-2,89 %, білій та чорній гірчиці становить відповідно 2,3-2,8 % та 11-14 %. Синігрин під впливом ферменту мірозину (також знаходиться в насінні гірчиці) і теплої води (вода при температурі 60-80°C інактивує фермент) розщеплюється на глюкозу, калій гідрогенсульфат і аллілізотіоціанат, названий аллілгірчиною ефірною олією:



Насіння гірчиці, крім гірчичної жирної та ефірної олії, містить сліди сірковуглецю і диметилсульфіду, білкові речовини (до 26 %), стероїди (бета-сिनостерин, компестерин, 21-метилхолестерин, брассикастерин, холестерин), сапоніни.

Взаємодія інгібітора з поверхнею металу може відбуватися за реакційними центрами, на яких сконцентрована найбільша електронна густина: нітрогені, сульфурі синігрину та ізотіоціанату. Комплексні сполуки, що утворюються, хелатного типу з двома координаційними зв'язками сульфуру і нітрогену як з атомами ферума, так і оксидами ферума, можуть створювати умови для формування пасивного стану поверхні сталі. Синігрин гірчиці є фактично плоскою молекулою. Авторами показано [9], що проста конфігурація молекул при їхній адсорбції на поверхні металу дозволяє одержати більш щільне упакування, через яку дифузія кисню ускладнена більше ніж через адсорбційний шар складних молекул.

### Висновки

Запропоновано екологічно безпечний, нетоксичний інгібітор корозії маловуглецевих сталей (ГС-1) на основі насіння гірчиці для захисту обладнання харчової промисловості в кислотних середовищах. Виявлено залежність протикорозійної активності інгі-

бітора від його концентрації. Максимальні захисні властивості спостерігаються при застосуванні інгібітора в кількості 30 мл/л в розчинах хлоридної, винної, лимонної кислот: ступінь захисту  $Zm = 89,2 - 97,5 \%$ . Інгібітор корозії є технологічним, дешевим, при впровадженні не вимагає додаткових капітальних витрат, відповідає санітарно-гігієнічним нормам і не створює загрозу забруднення навколишнього середовища, що дозволяє вважати його перспективним для захисту систем, контактуючих з продуктами харчування.

#### Список використаних джерел

1. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии / Розенфельд И.Л. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
2. Radnai Ferenc. Toth lakabne Pjna. Pona Tavvezetek belso Korroziovedelme // Korroz. figy/ – 1981. Vol. 21. – № 5. – P. 111-115.
3. Тищенко Г.П. Коррозія і захист від корозії в харчовій промисловості / Тищенко Г.П., Бурмістр М.В. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. – 461 с.
4. Алексеев Л.С. Основные критерии для оценки коррозионной агрессивности природных пресных вод / Алексеев Л.С., Беличенко Ю. П. // Энергетик. – 1978. – № 5. – С. 23-24.
5. СанПиН 5061-89 Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов.
6. СанПиН 42-123-4089-86 Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах.
7. Про безпечність та якість харчових продуктів: Закон України від 23.12.1997 р № 771/97-ВР // Відомості Верховної Ради України. – 1198. – № 19. – Ст. 98.
8. Гаммерман А.Ф. Курс фармакогнозии / Гаммерман А.Ф. – Л.: Медгиз, 1960. – 639 с.
9. Розенфельд И.Л. Ингибиторы атмосферной коррозии / Розенфельд И.Л., Персианцева В.П. – М.: Наука, 1985. – 278 с.