

УДК 620.197.3

Ю.В. Квашук, аспирант

Черниговский государственный технологический университет, г. Чернигов, Украина

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА «ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ» ИНГИБИТОРОВ
КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ
ОБОРУДОВАНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ**

Приведены результаты экспериментальных исследований сохранности защитного противокоррозионного эффекта стали Ст3 в рабочих средах пищевых производств после предварительной обработки поверхности металла дезинфицирующими растворами соляной кислоты с добавками экологически чистых ингибиторов коррозии на основе растительного сырья – ГС-1, РС-ЧДТУ и ГС-2. Установлено, что наибольший эффект «последствия» наблюдается при использовании модифицированного ингибитора ГС-2. Обоснована целесообразность применения данного ингибитора в производстве для защиты оборудования предприятий пищевой промышленности от коррозии.

Ключевые слова: эффект «последствия», ингибиторы коррозии, растительное сырье.

Наведені результати експериментальних досліджень збереження захисного протикорозійного ефекту сталі Ст3 у робочих середовищах харчових виробництв після попереднього оброблення поверхні металу дезінфікуючими розчинами соляної кислоти з додаванням екологічно чистих інгібіторів корозії на основі рослинної сировини – ГС-1, РС-ЧДТУ і ГС-2. Встановлено, що найвищий ефект «післядії» спостерігається під час використання модифікованого інгібітора ГС-2. Обґрунтована доцільність використання цього інгібітора у виробництві для захисту обладнання підприємств харчової промисловості від корозії.

Ключові слова: ефект «післядії», інгібітори корозії, рослинна сировина.

The experimental results preservation protective anticorrosive effect of steel Cm3 in working mediums of food production after pre-treatment of the metal surface by disinfecting solutions of hydrochloric acid with the addition of ecological corrosion inhibitors based on vegetable raw materials – ГС-1, РС-ЧДТУ and ГС-2. Found that the most effective «after-effect» is observed using modified ГС-2 inhibitor. The expediency of application of this inhibitor in production for protection of the equipment of enterprises of the food industry against corrosion is proved.

Key words: «after-effect», corrosion inhibitors, vegetable raw materials.

Постановка проблемы. Оборудование пищевых производств эксплуатируется в условиях воздействия коррозионно-активных сред с постоянно изменяющимися физико-химическими свойствами, абразивных частиц и множества технологических факторов – температуры, давления, скорости движения среды, механических и гидродинамических нагрузок. Вследствие этого конструкционные стали подвергаются коррозионно-абразивному изнашиванию, что влечет за собой резкое снижение долговечности оборудования, большие безвозвратные потери металла и значительные материальные затраты, связанные с проведением трудоемких ремонтных работ. При этом косвенные убытки, вызываемые нарушением технологического режима и потерями перерабатываемых продуктов в производстве, превосходят убытки из-за потерь разрушенного металла и необходимости проведения ремонтных работ, а иногда и стоимость отдельных видов оборудования [1].

Поэтому особое внимание уделяется повышению долговечности и надежности выпускаемого технологического оборудования и коммуникаций для пищевой промышленности и разработке эффективных способов противокоррозионной защиты, что особенно актуально в связи с интенсификацией производства и непрерывным циклом работы пищевых предприятий.

Важным резервом повышения коррозионной стойкости конструкционных сталей, применяемых для изготовления технологического оборудования, является разработка и внедрение противокоррозионного ингибирования. Поскольку машины, аппараты и коммуникации пищевых производств после очистки и дезинфекции подвергаются влиянию коррозионно-активных технологических сред, а непосредственное введение ингибирующих добавок в пищевые продукты исключено из-за особых требований, регламентированных стандартами по изготовлению продуктов и санитарными нормами, особое значение имеет наличие так называемого эффекта «последствия» ингибиторов коррозии – сохранение защитного действия в течение длительного времени после предварительной обработки поверхности стали.

Анализ предлагаемых к использованию в различных отраслях пищевой промышленности ингибиторов коррозии, например, ХОСП-10 «Уникол», КС, ЧМ, КПИ-3, для снижения агрессивности моющих и дезинфицирующих средств при обработке оборудования показал, что большинство из них по токсикологическим показателям не соответствуют требованиям экологической безопасности и санитарной гигиены. Поэтому актуальным аспектом исследования является разработка ингибиторов коррозии на основе сырья биологического происхождения. Значительный интерес в данном отношении представляет растительное сырье Украины.

Цель работы. Исследование эффекта «последствия» разработанных ингибиторов на основе растительного сырья для повышения коррозионной стойкости оборудования пищевых производств в агрессивных технологических средах.

Данная работа является продолжением исследований представленных в [2; 3].

Материалы и методы исследования. В данной работе для исследований использовали малоуглеродистую сталь Ст3 – один из наиболее распространенных конструкционных материалов, после нержавеющей стали, для изготовления различного вида оборудования пищевой промышленности. Эта сталь широко применяется, к примеру, в производстве сахара и кондитерских изделий (корпуса и лопасти диффузионных аппаратов, рамки и сетки дисковых фильтров, трубопроводы подачи диффузионного сока и сиропа); в производстве спирта и ликероводочных изделий (корпуса бродильных чанов, резервуары для хранения спирта, сортировочный и напорный чаны, трубопроводы подачи спирта, смесители мелассы) и т. д. Однако сталь Ст3 характеризуется невысокой коррозионной стойкостью во многих средах пищевых производств, поэтому в большинстве случаев требует защиты от коррозии.

В качестве модельных сред пищевых производств использовали: растворы органических кислот (винной, лимонной, уксусной) и соляной кислоты, как дезинфектора, а также этиловый спирт, виноградное вино, сахарный сироп. Оценивали противокоррозионную эффективность разработанных ингибиторов на основе растительного сырья – РС-ЧДТУ (на основе рапса) и ГС-1 (на основе горчицы). Перспективность их выбора связана с экологичностью и доступностью сырьевой базы, наличием S-, O- и N-содержащих соединений в составе растительного сырья, способных к образованию комплексов с атомами и оксидами железа, что создает условия для формирования пассивного состояния поверхности металла.

Коррозионные испытания проводили гравиметрическим методом на образцах из стали Ст3 в виде прямоугольных пластинок размером 50,3×22,3×3,2 мм. Скорость коррозии оценивали по формуле:

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

где K_m – скорость коррозии, г/(м²·час); m_1 – масса образца до испытания, г; m_2 – масса образца после испытания, г; S – площадь поверхности образца, м²; τ – длительность исследования, час. Эффективность защитного действия ингибитора коррозии оценивали по степени защиты:

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

где K_m, K'_m – скорость коррозии металла без ингибитора и с ингибитором соответственно, г/(м²·час).

Температура растворов 293-333 К. Температуру растворов поддерживали с помощью термостата ТГУ (погрешность ± 0,5 °С).

Результаты исследований. Наличие эффекта «последствия» проверяли после обработки стали Ст3 дезинфицирующим раствором 1н соляной кислоты с добавлением исследуемых ингибиторов в оптимальной концентрации (ГС-1 – 0,3 г/л, РС-ЧДТУ – 0,2 г/л, в пересчете на действующее вещество) в течение определенного времени. Обра-

ботанную пластинку погружали в коррозионно-активную рабочую среду без ингибитора, выдерживали. После экспозиции пластинку промывали водой, взвешивали и рассчитывали степень защиты от коррозии. Противокоррозионный эффект обеспечивает наличие пленки на поверхности металла, образованной за счет адсорбции ингибитора. Результаты исследования эффективности ингибиторов ГС-1 и РС-ЧДТУ при температуре 293 К в 1н растворах кислот (экспозиция 2 часа) представлены на рис. 1 и в табл. 1.

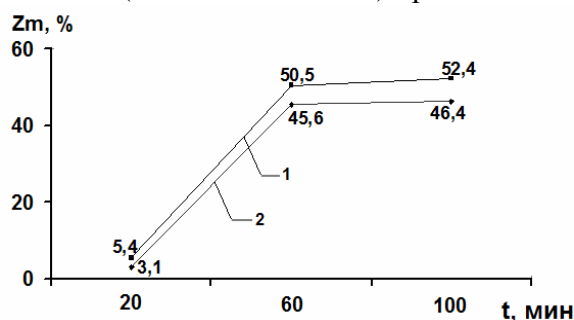


Рис. 1. Зависимость эффекта «последствия» ингибиторов ГС-1 и РС-ЧДТУ на стали Ст3 в 1н HCl от времени выдержки образцов в ингибированном растворе дезинфектора: 1 – ГС-1; 2 – РС-ЧДТУ

Следует отметить, что максимально возможная степень защиты наблюдается после выдержки образцов из стали Ст3 в ингибированном растворе дезинфектора в течение часа, поскольку дальнейшее увеличение экспозиции не оказывает существенного влияния на эффект «последствия».

Таблица 1

Эффект «последствия» ингибиторов ГС-1 и РС-ЧДТУ на стали Ст3 в 1н растворах кислот (время выдержки в ингибированном растворе дезинфектора 1 час)

| Кислота | K _m , г/(м ² ·час) | | | Z _m , % | |
|----------|--|-------|---------|--------------------|---------|
| | Без ингибитора | ГС-1 | РС-ЧДТУ | ГС-1 | РС-ЧДТУ |
| Соляная | 4,121 | 2,040 | 2,242 | 50,5 | 45,6 |
| Винная | 1,823 | 0,795 | 0,888 | 56,4 | 51,3 |
| Лимонная | 1,795 | 0,767 | 0,864 | 57,3 | 51,9 |
| Уксусная | 0,744 | 0,258 | 0,296 | 65,3 | 60,2 |

При использовании ингибитора ГС-1 скорость коррозии стали уменьшается в 2,02-2,88 раза в зависимости от кислоты, при использовании ингибитора РС-ЧДТУ – в 1,84-2,51 раза. Наибольшая степень защиты стали Ст3 наблюдается в уксусной кислоте, наименьшая – в соляной кислоте.

Промывка оборудования кислотными дезинфекторами на предприятиях пищевой промышленности осуществляется с различной периодичностью и интенсивностью в зависимости от особенностей производственных процессов, состава, консистенции и свойств используемого сырья для изготовления продуктов, а также характеристик конструкционных материалов, из которых изготовлено оборудование. При этом время дезинфекции составляет 10-20 минут. Анализ приведенных выше результатов исследований показывает, что для обеспечения надежной защиты оборудования в производственных условиях в соответствии с технологическими требованиями и регламентами необходимо интенсифицировать эффективность защитного действия после предварительной обработки поверхности стали дезинфицирующим раствором с ингибиторами ГС-1 и РС-ЧДТУ.

Анализ литературных данных [4-6] показал, что использование индивидуальных ингибирующих добавок менее эффективно, чем применение синергических ингибирующих композиций. Исходя из этого, был разработан ингибитор ГС-2 на основе ингибиторов ГС-1 и МГ-ЧДТУ, взятых в соотношении 4:1. Ингибитор МГ-ЧДТУ – модифицированное растительное масло, которое обеспечивает высокую эффективность противокоррозионной

защиты конструкционных сталей в нейтральных и кислых средах ($Z = 93,0-99,8 \%$), обладает биоцидными и бактерицидными свойствами, применяется для улучшения физико-механических и защитных свойств лакокрасочных покрытий.

На рис. 2 представлены сравнительные результаты исследования эффекта «последствия» ингибиторов ГС-1 и МГ-ЧДТУ, взятых в концентрациях, исходя из указанного соотношения 4:1, и комбинированного ингибитора ГС-2. Установлено, что при использовании комбинированного ингибитора ГС-2 наблюдается наивысшая эффективность противокоррозионной защиты в сравнении с ингибиторами ГС-1 и МГ-ЧДТУ. Исходя из полученных результатов, можно судить о наличии синергизма при совместном использовании ингибиторов ГС-1 и МГ-ЧДТУ.

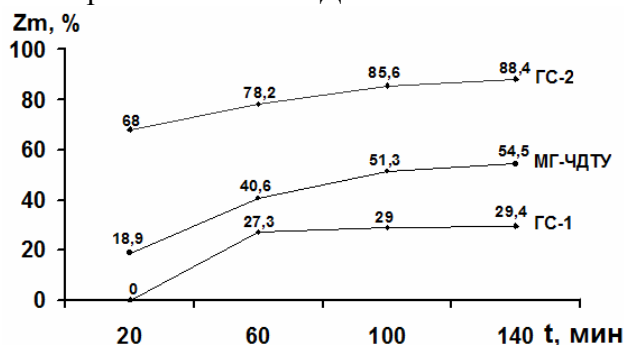


Рис. 2. Зависимость эффекта «последствия» ингибиторов ГС-1, МГ-ЧДТУ и ГС-2 на стали Ст3 в 1n растворе соляной кислоты от времени выдержки образцов в ингибированном растворе дезинфектора (экспозиция 2 часа, 293 К)

Результаты исследования эффекта «последствия» ингибиторов ГС-2 и МГ-ЧДТУ, взятых в оптимальных концентрациях, на стали Ст3 в 1n растворах кислот представлены в табл. 2 (время выдержки в ингибированном растворе дезинфектора 20 минут). При использовании ингибитора ГС-2 скорость коррозии стали уменьшается у 3,12-5,09 раза в зависимости от кислоты, при использовании ингибитора МГ-ЧДТУ – в 1,39-1,71 раза.

Таблица 2

Эффект «последствия» ингибиторов ГС-2 и МГ-ЧДТУ на стали Ст3 в 1n растворах кислот (экспозиция 2 часа, температура 293 К)

| Кислота | $K_m, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$ | | | $Z_m, \%$ | |
|----------|--|-------|---------|-----------|---------|
| | – | ГС-2 | МГ-ЧДТУ | ГС-2 | МГ-ЧДТУ |
| Соляная | 4,121 | 1,319 | 2,967 | 68,0 | 28,0 |
| Винная | 1,823 | 0,436 | 1,183 | 76,1 | 35,1 |
| Лимонная | 1,795 | 0,434 | 1,138 | 75,8 | 36,6 |
| Уксусная | 0,744 | 0,146 | 0,436 | 80,4 | 41,4 |

Изменение эффекта «последствия» ингибитора ГС-2 с увеличением времени выдержки образцов в агрессивной рабочей среде представлены на рис. 3 (время выдержки в ингибированном растворе дезинфектора 20 минут).

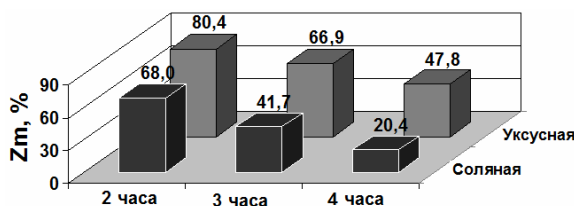


Рис. 3. Зависимость эффекта «последствия» ингибитора ГС-2 от времени выдержки образцов из стали Ст3 у 1n растворах кислот (293 К)

Так, например, промывка оборудования цеха броидильного отделения кислотными дезинфекторами, в том числе и раствором соляной кислоты, на предприятиях винодельческой и спиртовой промышленности, а также диффузионных аппаратов сахарного производства осуществляется в большинстве случаев с частотой 1 раз в 4-5 дней. Поэтому необходимо исследовать эффект «последствия» ингибитора ГС-2 в рабочих средах данных отраслей пищевой промышленности в соответствии с технологическими регламентами с целью разработки практических рекомендаций для применения данного ингибитора в противокоррозионной защите оборудования.

Результаты исследования эффекта «последствия» ингибитора ГС-2 на стали Ст3 в специфических пищевых средах представлены в табл. 3 (экспозиция 4 суток, температура 293 К, время выдержки в ингибированном растворе дезинфектора 20 минут).

Таблица 3

*Эффект «последствия» ингибитора ГС-2 на стали Ст3
в специфических пищевых средах*

| Среда | K _m , г/(м ² ·час) | | Z _m , % |
|----------------------|--|-------|--------------------|
| | – | ГС-2 | |
| Виноградное вино | 0,135 | 0,045 | 66,7 |
| Спирт этиловый, 40 % | 0,063 | 0,019 | 69,8 |
| Сахарный сироп, 10 % | 0,022 | 0,005 | 77,3 |

Поскольку большинство технологических процессов в пищевых производствах происходят при повышенных температурах проведены исследования противокоррозионных свойств ингибиторов в данных условиях. Результаты представлены на рис. 4 (время выдержки образцов в ингибированном растворе дезинфектора с ГС-1 – 1 час, с ГС-2 – 20 минут).

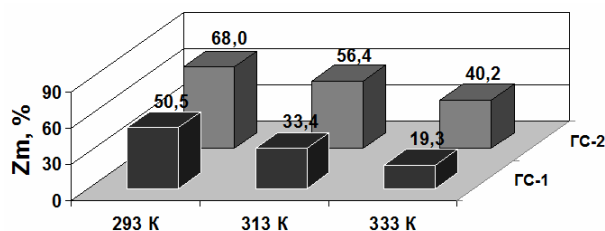


Рис. 4. Зависимость эффекта «последствия» ингибиторов ГС-1 и ГС-2 от температуры раствора 1n HCl на стали Ст3 (экспозиция 2 часа)

С повышением температуры от 293 К до 333 К степень защиты стали Ст3 (эффект «последствия») в 1n растворе соляной кислоты уменьшается в случае использования ГС-1 в 2,62 раза, ГС-2 в 1,69 раза.

При кислотной промывке и очистке паровых котлов с целью предотвращения образования накипи используются такие ингибиторы коррозии, как ПБ-5, концентрат низкомолекулярных кислот (уксусной, муравьиной, масляной), КНПК в смеси с комплексоном – трилоном Б, КС, ЧМ, катапин и другие, которые способны замедлять коррозию металла в кислоте в сотни раз. На предприятиях пищевой промышленности преимущественно при обработке паровых котлов используют 3-5 % раствор соляной кислоты с добавлением ингибитора ПБ-5, который представляет собой продукт конденсации уротропина и анилина. С целью обоснования целесообразности применения ингибитора ГС-2 для защиты оборудования пищевых производств от коррозии проведены сравнительные исследования эффекта «последствия» ингибиторов ПБ-5 (1,5 г/л) и ГС-2 (0,3 г/л) на стали Ст3 в 1n растворе соляной кислоты, результаты которых представлены в табл. 4 (экспозиция 2 часа, температура 293 К, время выдержки образцов в ингибированном растворе соляной кислоты 20 минут).

Таблица 4

*Эффект «последствия» ингибиторов ГС-2 и ПБ-5 на стали Ст3
 в 1н растворе соляной кислоты*

| Кислота | K _m , г/(м ² ·час) | | | Z _m , % | |
|---------|--|-------|-------|--------------------|------|
| | – | ГС-2 | ПБ-5 | ГС-2 | ПБ-5 |
| Соляная | 4,121 | 1,319 | 1,426 | 68,0 | 65,4 |

При использовании ингибиторов ГС-2 и ПБ-5 скорость коррозии стали Ст3 в 1н растворе соляной кислоты уменьшается у 3,12 и 2,89 раза соответственно. Исходя из полученных результатов, можно судить о том, что ингибитор ГС-2 (на растительной основе) по эффективности противокоррозионной защиты не уступает промышленному ингибитору ПБ-5, а также имеет ряд существенных преимуществ: универсальность действия, экологическая безопасность и улучшение санитарно-гигиенических условий при получении и применении ингибитора.

Выводы. Исследовано противокоррозионную активность ингибиторов ГС-1, РС-ЧДТУ и ГС-2 на наличие эффекта «последствия» в средах пищевых производств с различной агрессивностью. Отмечена достаточно высокая степень противокоррозионной защиты (эффект «последствия») ингибитора ГС-2 в пищевых средах после выдержки образцов в ингибированном растворе соляной кислоты в течение 20 минут, что соответствует технологическому регламенту и позволяет рекомендовать его для защиты оборудования предприятий пищевой промышленности от коррозии путем введения в раствор дезинфектора.

Список использованных источников

1. Тищенко Г. П. Корозія і захист від корозії в харчовій промисловості / Г. П. Тищенко, М. В. Бурмістр. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2002. – 461 с.
2. Влияние продуктов переработки растительного сырья на коррозионно-электрохимическое поведение стали в пищевых производствах / О. И. Сизая, О. Н. Савченко, Ю. В. Квашук, А. А. Королев // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4 (2). – С. 179-182.
3. Вплив технологічних факторів на корозійну тривкість сталей в харчових виробництвах / Ю. Квашук, О. Сиза, О. Савченко, В. Челябієва // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – Спец. випуск № 9. – Т. 1. – С. 226-231.
4. Савченко О. М. Модифікація рослинних олій як метод підвищення протикорозійних властивостей інгібіторів і лакофарбових матеріалів на їх основі / О. М. Савченко, О. І. Сиза // Вісник Чернігівського держ. технол. ун-ту. – 2004. – № 21. – С. 188-195.
5. Савченко О. Н. Использование модифицированных растительных масел в противокоррозионной защите стали / О. Н. Савченко, О. И. Сизая // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 4. – С. 14-18.
6. Савченко О. Н. Использование модифицированного горчичного масла в противокоррозионной защите стали / О. Н. Савченко, О. И. Сизая, О. Л. Гуменюк // Защита металлов. – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 620-627.