

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.

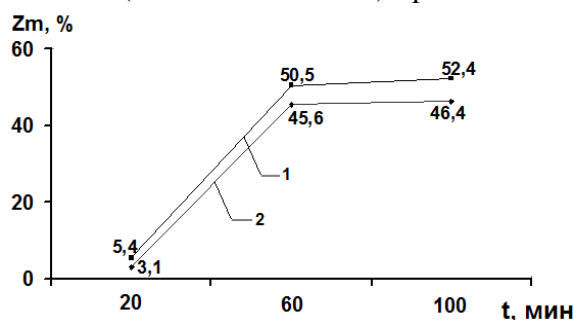


Рис. 1. Зависимость эффекта «последствия» ингибиторов ГС-1 и РС-ЧДТУ на стали Ст3 в 1н HCl от времени выдержки образцов в ингибированном растворе дезинфектора: 1 – ГС-1; 2 – РС-ЧДТУ

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.

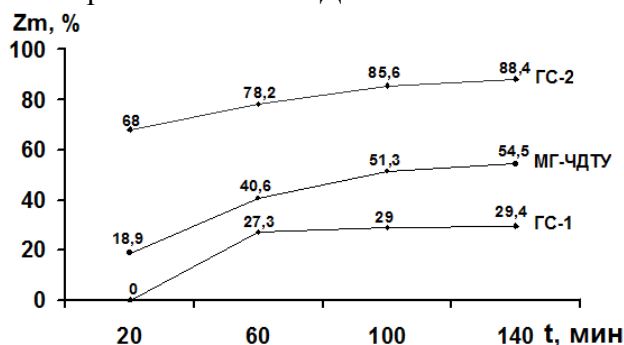


Рис. 2. Зависимость эффекта «последствия» ингибиторов ГС-1, МГ-ЧДТУ и ГС-2 на стали Ст3 в 1n растворе соляной кислоты от времени выдержки образцов в ингибированном растворе дезинфектора (экспозиция 2 часа, 293 К)

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).

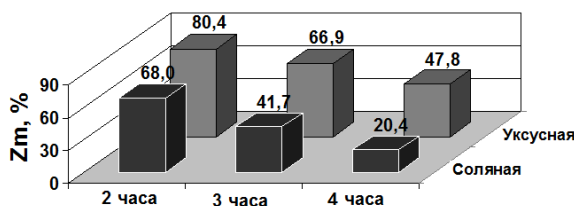


Рис. 3. Зависимость эффекта «последствия» ингибитора ГС-2 от времени выдержки образцов из стали Ст3 у 1n растворах кислот (293 К)

Так, например, промывка оборудования цеха бродильного 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	$K_m, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$		$Z_m, \%$
	–	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).

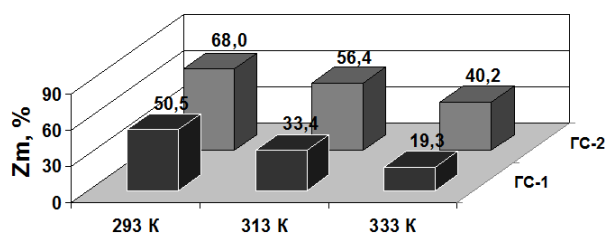


Рис. 4. Зависимость эффекта «последствия» ингибиторов ГС-1 и ГС-2 от температуры раствора 1н НСl на стали Ст3 (экспозиция 2 часа)

С повышением температуры от 293 К до 333 К степень защиты стали Ст3 (эффект «последствия») в 1н 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 1н 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.