

**Олеся САВЧЕНКО, Ольга СИЗА, Олександр КОРОЛЬОВ, Юлія КВАШУК,
Афанасій МАКСИМЕНКО**

ЕКСТРАКТИ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ В ІНГІБІТОРНОМУ ЗАХИСТІ СТАЛІ

*Чернігівський національний технологічний університет
бул. Шевченка 95 м. Чернігів, 14027. E-mail: syza7@ukr.net*

**Olesya SAVCHENKO, Olga SIZAYA, Oleksandr KOROLYOV, Yulia KVASHUK,
Afanasiy MAKSIMENKO**

EXTRACTS OF VEGETABLE RAW MATERIAL IN INHIBITORS OF CORROSION TO PROTECTION OF STEEL

*Chernihiv National University of Technology
95, Shevchenko Str., Chernihiv, 14027, Ukraine. E-mail: syza@rambler.ru*

ABSTRACT

The technological processes of nourishing and processing products need high temperatures and pressure in the equipment, motion of streams of raw material and prepared products, use of solutions for washing and disinfection. These factors cause the increase of the corrosive influencing of aggressive technological environments on materials of construction, reliability and longevity of equipment diminishes. Metals, that exposed to corrosion, increase the non-productive losses of valuable products, and also labour charges on cleaning, washing and disinfection of machines, vehicles, aggregates, pipelines.

The purpose of work consisted in expansion of assortment of effective un toxic inhibitors of corrosion on the basis of wastes of vegetable raw material for defence of technological and auxiliary equipment of enterprises of processing industry of Ukraine food.

Effective ecologically safe inhibitors of corrosion of carbon steels are developed on the basis of wastes of vegetable raw material – skins of garden-stuffs of pomegranate and foundation of cabbage. Maximal protective properties are observed at application of inhibitors in a sour environment (0,1 M HCl) – degree of the defence $Z_m = 93,38 - 94,12 \%$, but in water both inhibitors are less effective $Z_m = 72,92 - 82,45\%$. Offered inhibitors is satisfied to the necessary sanitary and hygienical requirements, can be used for defence of equipment of food productions.

KEY WORDS: *food technologies, inhibitors of corrosion, natural source of raw materials.*

ВСТУП

Технологічні процеси харчових і переробних виробництв потребують підвищених температур і тиску в апаратах, руху потоків сировини і готової продукції, використання миючих і дезінфікуючих розчинів. Ці фактори викликають зростання корозійного впливу агресивних технологічних середовищ на конструкційні матеріали, значно знижують експлуатаційну надійність і довговічність обладнання харчових і переробних підприємств. На цих підприємствах протикорозійного інгібіторного захисту потребують парові котли, брагоперегонні апарати, чани для замочування зерна, бродильні та відстійні чани, пластинчасті та трубчасті теплообмінники, трубопроводи, деталі машин для розділення тіста тощо. Термін служби обладнання і трубопроводів, наприклад, холодильних систем, виготовлених із чорних металів, до появи наскрізних руйнувань часто не перевищує 0,5...3 роки. Застосування ж нержавіючих сталей інколи не дає бажаних результатів, тому що вони піддаються корозійному розтріскуванню.

Враховуючи значні збитки від корозійних руйнувань, наукові розробки безпечних нетоксичних інгібіторів корозії з використанням недефіцитної, дешевої української сировини набули останнім часом особливої актуальності [1-8].

Обсяги застосування інгібіторів корозії у харчовій промисловості обмежуються їх недостатньо високим ступенем захисту, коротким терміном зберігання; незадовільними органолептичними характеристиками (різкий та стійкий запах), відсутністю обґрунтованих санітарно-екологічних та економічних характеристик, необхідністю застосування при виробництві інгібіторів

концентрованих кислот, аміаку або лугів. Тому дослідження і розробка ефективних інгібіторів корозії, переважно на основі рослинних екстрактів, для підвищення довговічності обладнання є виключно важливим актуальним завданням для підприємств галузі.

Мета роботи полягала у розширенні асортименту ефективних нетоксичних інгібіторів корозії на основі відходів рослинної сировини для захисту технологічного і допоміжного обладнання підприємств харчової та переробної галузі України.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджували протикорозійну активність розроблених нами інгібіторів на основі відходів рослинної сировини – екстрактів, приготованих методом мацерації (настоювання) шкірки граната (Ін-1) та качана капусти (Ін-2). Перспективність вибору пов'язана, по-перше, з доступністю сировини та наявністю сульфур-, нітрогенвмістних сполук у складі діючих речовин, по-друге, з можливістю задоволення санітарно-гігієнічних вимог до інгібіторів, які застосовуються у харчовій промисловості.

Відомо, що в якості дезінфікуючого засобу для обробки робочих поверхонь обладнання харчових підприємств використовують хлоридну кислоту, для охолоджуючих систем – воду. Тому в якості робочих середовищ досліджували водогінну воду (рН – 7,2; мінералізація – 372,4 мг/л; загальна твердість – 4,7 моль/л; залізо загальне – 0,4 мг/л) та 0,1 М розчин *HCl*.

Дослідження проводили на сталі Ст3 та сталі 20 – найбільш поширених конструкційних матеріалах, після нержавіючої сталі, для виготовлення різного виду обладнання харчової промисловості. Для оцінювання протикорозійних властивостей застосовували електрохімічні (потенціостат П-5827, індикатор поляризаційного опору Р5126) та гравіметричні методи. Для досліджень поверхню зразків послідовно шліфували на дрібнозернистому папері марок Р 240 – Р 1200, промивали у проточній воді і знежирювали.

Поляризаційні криві (20 мВ/хв) зняті від стаціонарного потенціалу на торцевому електроді ($S = 0,38 \text{ см}^2$) із відпаленої сталі 20. Дослідження виконували у скляній трьохелектродній комірці з розділеним катодним і анодним простором. За поляризаційними кривими визначали струм та потенціал (E) корозії. Ступінь гальмування корозії інгібітором: $Z_{кор} = (1 - I/\gamma_{кор}) \times 100\%$.

За допомогою приладу Р5126 на зразках сталі 20 циліндричної форми ($d = 6 \text{ мм}$, $h = 15 \text{ мм}$) у гальваностатичному режимі періодично вимірювали поляризаційний опір (R_p), за величиною якого оцінювали інгібуючий ефект [9].

Гравіметричні дослідження проводили на зразках із Ст3 у вигляді прямокутних пластинок розміром $50,3 \times 22,3 \times 3,2 \text{ мм}$ (0,1 М *HCl*) при 293 К упродовж 2 годин, а в водопровідній воді – протягом 216 годин.

Ефективність захисної дії інгібітору корозії оцінювали ступенем захисту:

$Z_m = [(K_m - K'_m) / K_m] \cdot 100, \%$, де: K_m, K'_m – швидкість корозії за втратою маси металу без інгібітору та з інгібітором, відповідно, г/(м²·год). Швидкість корозії оцінювали за формулою:

$K_m = (m_1 - m_2) / S \cdot t$, де: K_m , г/(м²·год); m_1 – маса зразка до випробування, г; m_2 – маса зразка після випробування, г; S – площа поверхні зразка, м²; t – тривалість дослідження, год.

Контроль за вмістом і розподілом хімічних елементів у приповерхневому шарі металу здійснювався методом Оже-електронної спектроскопії на Оже-спектрометрі AES-2000 приладового комбайну-лабораторії LAS-2000 (RIBER, Франція).

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати розрахунків фактичної швидкості корозії Ст3 за втратою маси зразків, ступеня захисту (Z_m), коефіцієнта гальмування (γ_m) в 0,1 М *HCl* та у водогінній воді представлено у таблиці 1. Виявлено, що оптимальна концентрація інгібіторів у 0,1 М розчині *HCl* складає 20...40 г/л. Подальше підвищення концентрації інгібуючих добавок до 50 г/л призводить до зниження ступеня захисту. Контрольні зразки у 0,1 М розчині *HCl* без інгібіторів вкриті пухками, сірими продуктами корозії. У розчинах з інгібіторами поверхня зразків Ст3 залишалась чистою упродовж усього періоду дослідження, без видимих слідів корозії. Швидкість корозії при цьому сповільнюється у 2,76–6,61 рази залежно від кількості інгібіторів.

Результати гравіметричних досліджень швидкості корозії у водогінній воді (табл. 1) показали, що без інгібітору відбувається значна корозія сталі: на зразках спостерігається зависан-

ня продуктів корозії, що поступово конгломеруються і випадають у вигляді осаду бурого кольору на дно посудини. Малорозчинні сполуки від темно-сірого до чорного кольору вкривають поверхню металу і легко знімаються у вологому стані фільтрувальним папером.

При використанні у водогінній воді інгібіторів Ін-1 та Ін-2 швидкість корозії Ст 3 сповільнюється, ступінь захисту за оптимальної концентрації 20 г/л становить відповідно 72,92% та 82,45 %. Ефективність протикорозійного захисту зразків інгібітором Ін-2 вища, поверхня зразків без слідів продуктів корозії, вкрита захисною плівкою.

Таблиця 1. Ефективність інгібіторів корозії Ст3 в 0,1 М НСІ та водогінній воді (293 К)
Table 1. Efficiency inhibitors of corrosion of steel 3 in 0,1 M HCl and water from plumbing (293 K)

$C_{in}, \text{g/l}$	0,1M HCl			Водогінна вода		
	$K_m, \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	$Z_m, \%$	γ_m	$K_m, \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	$Z_m, \%$	γ_m
–	6,81	–	–	0,024	–	–
Ін-1						
1	2,46	63,84	2,77	0,0130	45,83	1,85
5	0,97	86,13	7,02	0,0090	58,74	2,67
10	0,84	87,58	8,12	0,0084	65,00	2,86
20	0,60	91,19	11,35	0,0065	72,92	3,69
40	0,45	93,39	15,13	0,0120	50,00	2,00
50	0,48	92,95	14,19	–	–	–
Ін-2						
1	0,98	78,4	6,94	0,0140	41,66	1,71
5	3,40	50,07	6,81	0,0100	58,33	2,40
10	2,07	69,60	3,28	0,0078	67,43	3,07
20	0,53	92,19	12,84	0,0042	82,45	5,70
40	0,41	94,12	16,61	0,0077	67,51	3,12
50	0,67	90,16	10,16	0,0150	37,50	1,60

Потенціостатичні вимірювання дозволяють оцінити ступінь захисту від електрохімічної корозії (рис. 1, 2, табл. 2).

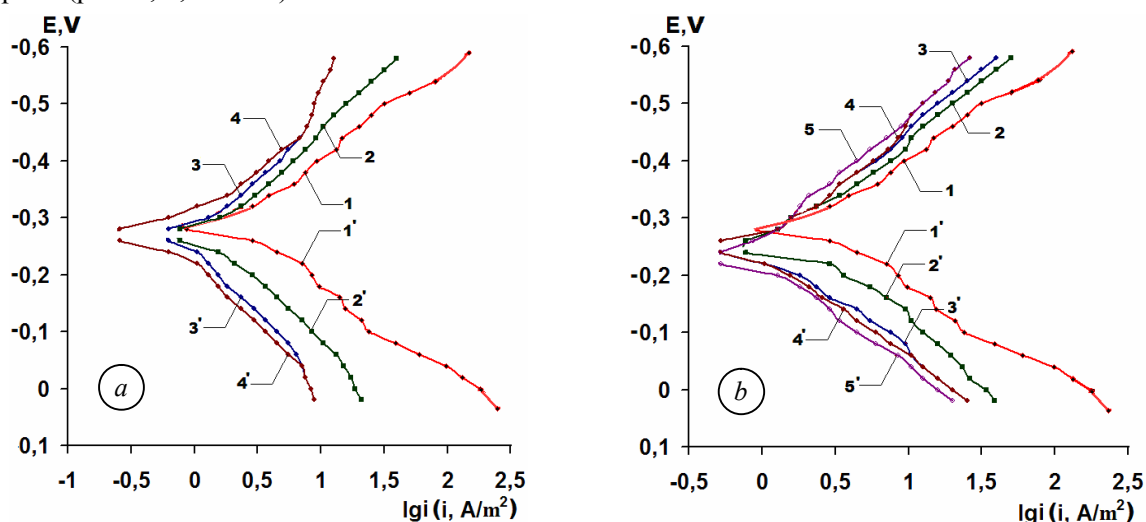


Рис. 1. Поляризаційні катодні (1-5) і анодні (1'-5') криві сталі 20 у 0,1М НСІ без інгібіторів (1, 1') та з додатками інгібіторів (г/л): а) Ін-1 – 2, 2' (10); 3, 3' (20); 4, 4' (40); б) Ін-2 – 2, 2' (10); 3, 3' (20); 4, 4' (30); 5, 5' (40). Температура 292 К.

Fig. 1. Polarization curves of corrosion of steel 20 in 0,1 M HCl without inhibitors (1, 1') and with additions of inhibitors (g/l): a) In-1 – 2, 2' (10); 3, 3' (20); 4, 4' (40); б) In-2 – 2, 2' (10); 3, 3' (20); 4, 4' (30); 5, 5' (40). Temperature 292 K.

За поляризаційними кривими визначали струм корозії, коефіцієнт гальмування корозії, катодного та анодного процесів і ступінь захисту в анодній та катодній області. Поляризаційні

виміри підтвердили, що Ін-1 та Ін-2 є ефективними інгібіторами корозії в 0,1 М НСІ. На анодній ділянці інгібітори активно гальмують процес розчинення металу, зменшують значення коефіцієнтів рівнянь Тафеля. Ефективність анодного захисту сталі 20 зростає відповідно від 62,85 % до 84,10 % (Ін-1) та від 43,71 до 81,40% (Ін-2) зі збільшенням концентрації інгібіторів від 10 до 40 г/л, що корелює з даними гравіметрії.

Таблиця 2. Ефективність інгібіторів корозії сталі 20 за результатами електрохімічних досліджень у 0,1 М НСІ та водогінній воді (292 К)

Table 2. Efficiency inhibitors of corrosion of steel 20 as a result of electrochemical researches in 0,1 M HCl and in water of plumbing (292 K)

Концентрація Ін, г/л	0,1М НСІ				Водогінна вода			
	$-E_c, V$	$Z_c, \%$	$Z_k, \%$	$Z_a, \%$	$-E_c, V$	$Z_c, \%$	$Z_k, \%$	$Z_a, \%$
–	0,28	–	–	–	0,35	–	–	–
Ін-1								
10	0,27	60,92	42,41	62,85	0,33	64,29	12,92	44,87
20	0,27	75,86	58,27	81,40	0,31	71,43	49,76	66,67
40	0,26	83,90	65,86	84,10	0,29	75,00	49,76	77,78
Ін-2								
10	0,27	45,98	27,54	43,71	0,31	67,86	54,55	55,13
20	0,26	73,56	42,41	76,05	0,30	78,57	62,68	77,78
40	0,25	80,46	58,27	81,40	0,30	78,57	75,12	77,78

Примітка: i_k при $E_k = -0,42 V$, i_a при $E_a = -0,18 V$ (0,1 М НСІ);
 i_k при $E_k = -0,46 V$, i_a при $E_a = -0,2 V$ (у водогінній воді).

Інгібуючі добавки відносяться до органічних інгібіторів, що впливають, переважно, на хід анодних реакцій у кислому середовищі, так як гальмування катодного процесу відновлення деполіаризатора незначне – максимальне значення ступеня катодного захисту 58,27% та 65,86 % (табл. 2). За поляризаційними кривими Ін-1 (рис. 1 а) спостерігається, що на анодних ділянках при потенціалі 0,05 В починає формуватись пасивний стан, сила анодного струму практично не змінюється, тоді як у неінгібованому розчині хлоридної кислоти при даному потенціалі анодний струм активно зростає.

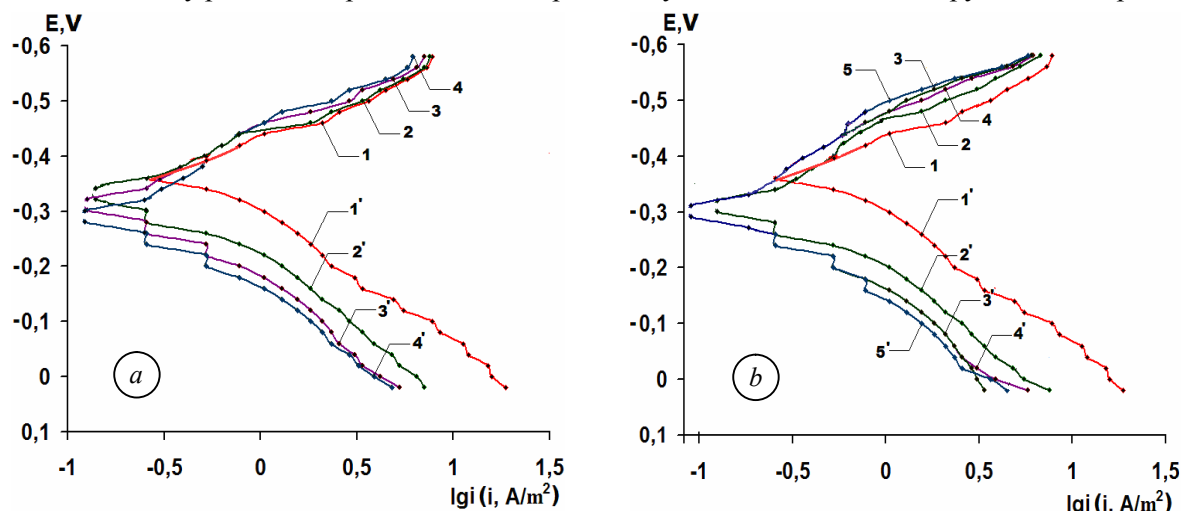


Рис. 2. Поляризаційні катодні (1-5) і анодні (1'-5') криві сталі 20 у водогінній воді без інгібіторів (1, 1') та з додатками інгібіторів (г/л): а) Ін-1 – 2, 2'(10); 3, 3'(20); 4, 4'(40); б) Ін-2 – 2, 2'(10); 3, 3'(20); 4, 4'(30); 5, 5'(40).

Fig. 2. Polarization curves of corrosion of steel 20 in water from plumbing without inhibitors (1, 1') and with additions of inhibitors (g/l): а) In-1 – 2, 2'(10); 3, 3'(20); 4, 4'(40); б) In-2 – 2, 2'(10); 3, 3'(20); 4, 4'(30); 5, 5'(40).

У водогінній воді за концентрації 20 г/л інгібітор Ін-2 більш ефективний (рис. 2, табл. 2), є інгібітором змішаної дії: $Z_c = 78,57 \%$, $Z_a = 75,12 \%$, $Z_k = 75,12 \%$.

Результати дослідження поляризаційного опору R_p у часі для сталі 20 у 0,1 М розчині HCl та за наявності досліджуваних інгібіторів представлено на рис. 3. Особливості корозійних процесів для сталей звичайної якості (Ст3), якісних конструкційних сталей (Сталь 20) нами досліджувались і раніше [7, 8] та, якщо у 1М HCl у перші 30 хвилин спостерігали підвищення поляризаційного опору, у менш концентрованому середовищі (0,1М HCl) швидкість корозії стрімко зменшувалась упродовж 60–90 хвилин дослідження (крива 1). За цей час формуються на поверхневі оксидні шари, які в подальшому стабілізують швидкість корозії на певному рівні.

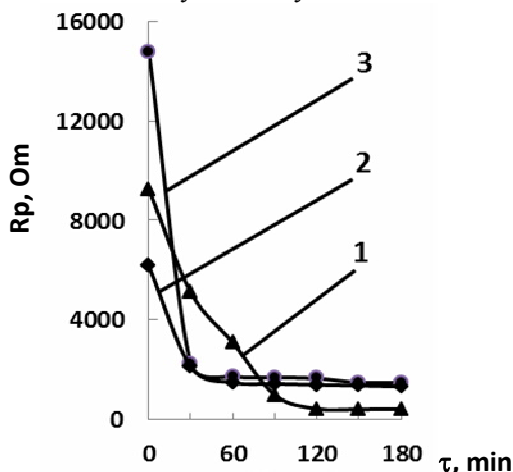


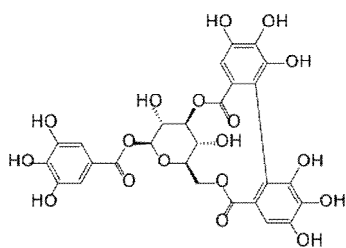
Рис. 3. Залежність поляризаційного опору сталі 20 у 0,1М HCl від часу випробувань (за концентрації інгібітору 20 г/л): 1 – без Ін; 2 – Ін-1; 3 – Ін-2.

Fig. 3. Dependence of polarization resistance of steel 20 in 0,1M HCl from the term of tests (for concentration of inhibitor 20 g/l): 1 – without In; 2 – In-1; 3 – In-2.

Додавання у кислоту інгібіторів пришвидшило процес формування захисного шару (що складається з молекул інгібітора) на поверхні зразка. Досліджувані інгібітори мають різне біологічне походження, різний склад речовин, але, як видно з рис. 3, перехідні процеси з використанням обох інгібіторів завершилися близько 30 хвилин. У подальшому процес перейшов у сталий стан, що не змінювався до кінця досліджу.

Найменші значення R_p спостерігаються для розчину 0,1 М HCl. Серед інгібованих розчинів ліпші показники має Ін-2 (рис. 3, крива 3), і ці особливості спостерігаються з перших хвилин дослідів – значення поляризаційного опору відрізняється у 2,4 рази. У подальшому ця різниця зменшилась і стала майже незмінною після 60 хвилин. За кінцевим результатом, порівняно з 0,1 М HCl, при додаванні Ін-1 поляризаційний опір зростає у 3,3 рази, а з Ін-2 – у 3,9 разів. Представлені результати стосуються оптимальних концентрацій інгібіторів.

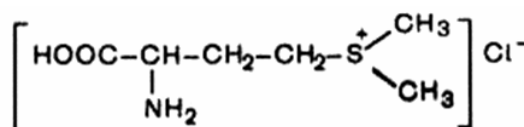
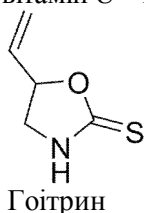
Механізм дії розроблених інгібіторів значною мірою зумовлений тим, що вони хемосорбуються на поверхні металу і утворюють плівку, що ізолює цю поверхню від агресивного впливу середовища. Шкірка плодів гранату містить дубильні речовини (таніни) – високомолекулярні поліфеноли до 28 % – галотоніни та елаготоніни.



Інгібуючий захист екстрактом шкірки гранату (Ін-1) не простий фізичний процес, а складна хімічна взаємодія фенольних груп з поверхнею сталі. Захист залежить від кількості ядер і орієнтації молекули таніну відносно поверхні сталі. При плоскому розміщенні можуть утворюватись стійкі хімічні зв'язки між гідроксильними групами таніну і атомами Феруму.

При збільшенні концентрації – молекули таніну розміщуються по відношенню до поверхні зразка перпендикулярно і утворюють легко рухомі комплексні сполуки з йонами Феруму темно-фіолетового забарвлення. Тому при збільшенні концентрації Ін-1 ступінь захисту зменшується.

Активною діючою речовиною соку капусти є сульфурвмісні гоїтриноксазолідин, циклічний тіокарбамат та вітамін U – метилтіосульфонію хлорид:



Метилтіосульфонію хлорид

Взаємодія інгібітора Іп-2 з поверхнею металу може відбуватися за реакційними центрами, на яких сконцентрована найбільша електронна густина: Нітрогені, Сульфурі, Оксигені гоїтрину та метилтіосульфонію хлориду. Комплексні сполуки, що утворюються, хелатного типу з координаційними зв'язками Сульфуру і Нітрогену і з атомами Феруму, і феруму оксидами, можуть створювати умови для формування пасивного стану поверхні сталі. Перший моношар метилтіосульфонію хлориду може утворювати комплексну сполуку за рахунок взаємодії карбоксильної групи з поверхнею металу.

За результатами Оже-електронної спектроскопії: на поверхні металу в зразках з інгібованих розчинів захисна плівка на глибині 1,5 нм містить у 15,7 разів більше Сульфуру (Іп-2) та спостерігається збільшення вмісту Оксигену (Іп-1) проти зразків з неінгібованого середовища. Це підтверджує утворення комплексної сполуки при взаємодії Сульфуру гоїтрину, Оксигену карбонільної групи метилтіосульфонію хлориду та гідроксильних груп таніну.

ВИСНОВКИ

Досліджувані відходи рослинної сировини – шкірки плодів гранату та качана капусти білокачанної – є джерелом ефективних, екологічних інгібіторів корозії вуглецевих сталей для захисту технологічного і допоміжного обладнання харчової промисловості. Максимальні протикорозійні властивості спостерігаються при застосуванні інгібіторів у кислому середовищі: на основі шкірки плодів гранату – ступінь захисту $Z_m = 93,38\%$, на основі компонентів качана капусти білокачанної – $Z_m = 94,12\%$. Тоді як у водогінній воді обидва інгібітори є менш ефективними ($Z_m = 72,92\%$ і $82,45\%$ відповідно). Методом Оже-електронної спектроскопії підтверджено утворення захисної плівки з молекул інгібіторів на поверхні сталі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лакокрасочные покрытия тары в пищевой промышленности / Я.Ю. Локшин, В.В. Жебровский, Я.Г. Муравин и др. – М.: Пищ. пром-сть, 1968. – 224 с.
2. Продукты переработки Черноморской водоросли *Phyllophora perwoza* как ингибитор коррозии стали в кислотах / Г.М. Попелюх, Л.И. Талавира, П.А. Гажа, Л.М. Буртненко, А.М. Андрианов // Защита металлов. – 1985. – Т. 21, № 5. – С. 753-756.
3. Исследование защитного эффекта технического ингибитора коррозии ЭК-2 в растворах серной кислоты / Н.Г. Чен, Ю.Г. Писарев, Л.Н. Чен, Н.С. Будко // Защита металлов. – 1977. – Т. 13, № 2. – С. 127-129.
4. Савченко О.М., Сиза О.І. Ингибиторная защита системы теплообменного оборудования промышленных предприятий от коррозии и бактериального загрязнения // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2005. – № 3. – С. 20-24.
5. Протикорозійні властивості продуктів переробки рослинної сировини / О.І. Сиза, О.О. Корольов, О.М. Савченко, С.В. Гаценко, І.В. Пасічніченко // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – Спец. випуск № 5. – С. 874-888.
6. Деклараційний патент України на корисну модель № 70027. Інгібітор корозії / Сиза О.І., Савченко О.М., Квашук Ю.В. Заявл. 07.11.2011. Опубл. 25.05.2012, Бюл. № 10, МПК (2006.01), C23 F11/10.
7. Корольов О.О., Сиза О.І., Савченко О.М. Дослідження протикорозійних властивостей відходів хімічного та харчового виробництв // Вісник Чернігівського державного технологічного університету: зб. – Чернігів: ЧДТУ, 2006. – № 26 – С. 123-128.
8. Особливості протикорозійного захисту інгібіторами на основі відходів переробки рослинної сировини / О. Сиза, О. Корольов, О. Савченко, І. Костенко, В. Челябієва // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2008. – Спец. випуск № 7. – С. 567-572.
9. Білоусова Н., Герасименко Ю. Проблеми метрології вимірювань швидкості корозії поляризаційними методами // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – Спец. випуск № 5. – С. 365-369.