

Національний університет «Чернігівський колегіум» імені Т.Г. Шевченка

Природничо-математичний факультет

Кафедра хімії, технологій та фармації

Кваліфікаційна робота

освітній ступінь: магістр

на тему:

Вплив екстрактів рослинної сировини на корозійну стійкість технологічного обладнання харчових виробництв

Виконав:

студент 6 курсу, групи 68

спеціальності 181 Харчові
технології


Коваленко Семен Володимирович

Науковий керівник:

к.т.н., доцент Савченко О. М.

Роботу подано до розгляду «09» 01 2024 року.

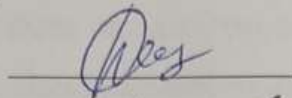
Студент


(підпис)

Коваленко С. В.

(прізвище та ініціали)

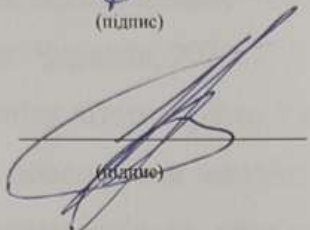
Керівник

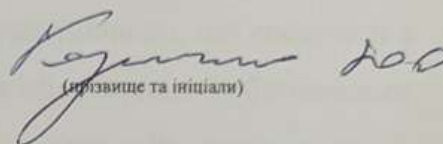

(підпис)

Савченко О. М.

(прізвище та ініціали)

Рецензент



(підпис)


(прізвище та ініціали)

Кваліфікаційну роботу розглянуто на засіданні кафедри хімії, технологій та фармації. Протокол № 8 від «10» січня 2024 року.

Студент допускається до захисту даної роботи в екзаменаційній комісії.

Завідувач кафедри


(підпис)

Курмакова І. М.

(прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Коваленко С. В. Вплив екстрактів рослинної сировини на корозійну стійкість технологічного обладнання харчових виробництв. - Кваліфікаційна наукова робота магістра на правах рукопису.

Кваліфікаційна робота на здобуття ступеня магістра за спеціальністю 181 Харчові технології. Національний університет «Чернігівський колегіум» імені Т. Г. Шевченка, м. Чернігів, 2024.

У результаті аналізу літературних джерел встановлено, що екстракти з продуктів рослинного походження можуть стати ефективними і безпечними інгібіторами корозії технологічного обладнання в харчовій промисловості. Також проаналізовано доцільність використання продукції вторинної переробки виноградної сировини, а саме екстракту виноградних кісточок, в якості інгібітора корозії.

Експериментально встановлено доцільність екстрагування шроту виноградої кісточки 50% розчином C_2H_5OH . Також доведено, що отриманий екстракт є колоїдним розчином.

Спираючись на експериментальні дані, які було проведено на зразках сталі марок Ст3, 12Х17, 08Х18Н10, 12Х18Н10Т, доведено, що екстракт виноградної кісточки виступає активним інгібітором корозії – швидкість корозії контрольних зразків у неінгібованому 0,1н розчині HCl у 2 – 15 раз більша. У інгібованому середовищі поверхня зразків без видимих слідів корозії при концентрації інгібітору 40 г/л. Запропоновано технологічну схему виготовлення екстракту виноградної кісточки.

За отриманими в ході досліджень даними опубліковано тезу доповідь на Всеукраїнській науково-практичній конференції, результат роботи апробовано в реальних умовах на одному із харчових підприємств міста.

Роботу викладено на 87 сторінках, містить 11 рисунків, 6 таблиць, 2 додатки. Опрацьовано 41 літературне джерело.

Ключові слова: виноградна кісточка, екстракт, поліфенольні сполуки, інгібітор, корозія, технологічне обладнання, технологія виробництва.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ПОНЯТТЯ КОРОЗІЇ В ХАРЧОВІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ.....	9
1.1. Особливості експлуатації обладнання харчових підприємств.....	9
1.2. Конструкційні матеріали апаратів і комунікацій харчових виробництв.....	11
1.2.1. Використання вуглецевих сталей у якості конструкційного матеріалу.....	11
1.2.2. Застосування корозійно-стійких металів і сплавів.....	12
1.3. Агресивність харчових середовищ.....	14
1.4. Корозійні руйнування обладнання харчових виробництв.....	18
1.4.1. Корозія хлібопекарського устаткування.....	19
1.4.2. Корозія в молочній промисловості.....	19
1.4.3. Корозія металів у спиртовій промисловості.....	21
1.4.4. Корозія обладнання лікєро-горілочаних заводів.....	22
1.4.5. Корозія в пивоварному виробництві.....	22
1.4.6. Корозія у цукробуряковому виробництві.....	24
1.4.7. Корозія у крохмальопатокєвому виробництві.....	25
1.5. Шляхи щодо попередження корозійних руйнувань обладнання харчових виробництв.....	26
1.5.1. Захисні покриття.....	26
1.5.2. Інгібіторний захист.....	28
1.5.2.1. Інгібітори атмосферної корозії.....	29
1.5.2.2. Інгібітори корозії для водних середовищ.....	30
1.5.2.3. Інгібіторний захист від корозії теплоенєргєтичного устаткування.....	33
1.5.2.4. Протикорозійний захист холодильного обладнання і комунікацій.....	34
1.5.2.5. Інгібітори на основі рослинної сировини.....	38
1.6. Висновки за розділом 1.....	47
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	49
2.1. Об'єкти дослідження.....	49
2.1.1. Вибір матеріалів для створення екологічно безпечних Інгібіторів.....	49
2.1.2. Формування заданих технологічних властивостей рослинної	

	5
сировини.....	52
2.1.3. Характеристика сталей що досліджуються.....	55
2.1.4. Робочі середовища та їх характеристика.....	59
2.2. Методи дослідження.....	61
2.2.1. Візуальне визначення корозійних уражень.....	61
2.2.2. Гравіметричний метод визначення корозії.....	62
2.2.3. Ідентифікація сполук та встановлення будови інгібіторів.....	62
2.3 Висновки за розділом 2.....	64
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТИКОРОЗІЙНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ.....	65
3.1. Одержання інгібіторів з рослинної сировини та аналіз їх хімічного складу.....	65
3.2. Візуальне визначення наявності корозії.....	71
3.3. Дослідження ефективності протикорозійного захисту сталі у кислому та лужному середовищі.....	74
3.4 Висновки за розділом 3	77
РОЗДІЛ 4. ВИБІР, ОБГРУНТУВАННЯ І ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ.....	78
4.1. Технологічна схема виготовлення екстракту виноградних кісточок.....	78
4.2 Результати впровадження наукових розробок.....	79
4.3 Висновки за розділом 4.....	79
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	80
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	81
ДОДАТКИ.....	86
Додаток А Сертифікат участі у науковій коференції.....	86
Додаток Б Довідка про практичне використання наукових розробок.....	87

ВСТУП

Завдання захисту від корозії основного виробничого обладнання харчової промисловості й до сьогодні лишається однією з найбільш актуальних з погляду забезпечення безпеки як на виробництві, так і навколишнього середовища в цілому [1-4]. Проблема протикорозійного захисту полягає у тому, що сучасна промисловість базується на використанні обладнання, виготовленого в переважно зі сталей та сплавів на основі заліза, незважаючи на значне поширення композиційних, полімерних та інших неметалевих матеріалів з високим хімічним опором. Навіть для сплавів підвищеної корозійної стійкості існує корозійна небезпека у будь-якому природному чи технологічному середовищах.

Актуальність теми. Більшість середовищ характеризуються підвищеною агресивністю, що обумовлена використанням у харчових технологіях підвищених і низьких температур, значних швидкостей потоків продукції, тривалої витримки середовищ у стані спокою, змін рН розчинів у широкому діапазоні і багатьма іншими факторами. Як результат, за умов корозії, частки зруйнованого металу можуть потрапляти у продукцію, погіршуючи її смакові якості і санітарно-гігієнічні характеристики.

Ефективним засобом захисту металів від корозії є застосування інгібіторів, при цьому зростає актуальність проблеми створення ефективного, нетоксичного та доступного інгібітору, що має широку сировинну базу для виробництва.

Аналіз широкого спектра інгібіторів, що пропонуються до використання в різних галузях харчової промисловості, наприклад, ХОСП-10 «Унікол», ЧС, КПІ-3, показав, що більшість з них за токсикологічними показниками не відповідають екологічним та санітарно-гігієнічним вимогам. Тому актуальною проблемою сьогодення є розроблення ефективних, нетоксичних та доступних інгібіторів, що мають широку сировинну базу для виробництва. Значний інтерес у цьому відношенні представляє рослинна сировина України [2].

Розширення асортименту екологічно-безпечних інгібіторів корозії можливе шляхом вилучення безпечних речовин, які мають протикорозійні властивості, з рослинної та тваринної сировини. Відомі інгібітори і інгібуючі композиції, отримані з нетоксичних відходів харчової і переробної промисловості [2, 4].

Наприклад, протикорозійні властивості продуктів рослинного походження відомі давно: агар-агар, екстракти хвойних дерев, гірчиця, аскорбінова кислота, крохмаль, желатин, макуха, сполуки часнику, моркви, картоплі.

Запропоновано інгібітор ЕК-2 (відходи крохмале-патокового виробництва) що має здатність захищати Ст3 та сталі 10, 20, 45,40Х, 30ХГТ у сульфатній кислоті. Також не можна оминути закордонний досвід розробки інгібіторів корозії на основі рослинної сировини – хвоя, кора хвойних дерев (захист досягається із-за наявності танинів, фенолів). У Чернігівському національному технологічному університеті розроблено і запатентовано інгібітори МГ-ЧДТУ, РС-ЧДТУ і ФЕС на основі рослинної сировини та відходів жиролійної промисловості [8].

Розроблені в останні роки інгібітори на основі сировини рослинного походження: МГ-ЧДТУ (на основі модифікованої гірчичної олії), ФЕС (на відходах жиролійного виробництва), інгібітори на основі кісточкових відходів плодово-ягідних культур та ін. – безпечні з екологічної точки зору, але кожен з них має певні недоліки: обмежену сферу використання; необхідність застосування при виробництві концентрованих кислот, аміаку або лугів; короткий термін зберігання; незадовільні органолептичні характеристики (різкий та стійкий запах). Тому важливим завданням є створення недорогих, екологічно безпечних як на стадії виробництва, так і застосування, ефективних інгібіторів, що відповідають санітарно-гігієнічним вимогам до протикорозійного захисту обладнання харчових виробництв.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягала у розробленні екологічно безпечного інгібітору корозії на основі порошку виноградних кісточок (ПВК) для захисту обладнання харчових підприємств.

Для вирішення цієї мети були поставлені такі **задачі**:

- дослідити вплив витяжки порошку виноградних кісточок на корозійні властивості металевих конструкцій і зробити висновок на предмет доцільності їх використання для процесу інгібування процесів корозії;
- розробити простий та екологічно безпечний метод одержання інгібіторів на основі порошку виноградних кісточок (ПВК);
- визначити склад діючих речовин інгібіторів;
- провести комплексне оцінювання розроблених інгібіторів у протикорозійному захисті обладнання харчових виробництв з урахуванням концентрації, температури, динаміки руху корозивного середовища;
- встановити закономірності механізму протикорозійної дії, післядії та особливості адсорбції інгібіторів;

Об'єкт дослідження: процес корозії металів у середовищах харчових виробництв при дії інгібуючих композицій на основі водно-спиртової витяжки порошку виноградних кісточок.

Предмет дослідження: закономірності та механізм протикорозійної дії інгібіторів при захисті маловуглецевих та неіржавіючих сталей.

Методи дослідження: фотометричний метод, метод газової хроматографії, гравіметричний методом, дослідження впливу на сталь агресивних середовищ методом оптичної мікроскопії (зовнішній огляд).

Структура і обсяг роботи.

Роботу викладено на 87 сторінках, містить 11 рисунків, 6 таблиць, 2 додатки. Опрацьовано 41 літературне джерело.

РОЗДІЛ 1

ПОНЯТТЯ КОРОЗІЇ В ХАРЧОВІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

1.1. Особливості експлуатації обладнання харчових підприємств

Проблема забезпечення надійності елементів конструкцій та технологічного обладнання харчових галузей, що експлуатуються в умовах сумісної дії механічних навантажень та корозійно-агресивних середовищ, завжди була і залишається в центрі уваги інженерної практики. Сьогодні значимість та актуальність цієї проблеми зростає, вона набуває нових акцентів у зв'язку із сучасними тенденціями розвитку техніки: збільшення одиничної потужності машин і підвищення експлуатаційних параметрів робочих середовищ [1].

Технологічне обладнання харчових виробництв в основному піддається електрохімічній корозії за умов експлуатації у рідкому корозивному середовищі (кисле, сольове, лужне) за наявності вільного доступу кисню. При цьому може спостерігатись місцева корозія і пітинги, розсіяні по всій поверхні, а також біокорозія. Аналіз статистичних даних виходу із ладу технологічного обладнання показав, що поряд із загальною (рівномірною) корозією, від якої руйнується обладнання в межах 31%, інші види корозії складають (у процентному співвідношенні, %): корозійне розтріскування – 22; точкова корозія – 16; міжкристалітна – 10; кавітація і ерозія – 9; корозійна втома – 2 [2, 7].

Обладнання харчових виробництв в технологічних процесах пошкоджується за рахунок [6, 7]:

- корозійної ерозії і кавітації – гідротранспортери, різні види насосів, котлів, що пов'язане зі значним збільшенням швидкості середовища;
- корозійно-механічного зносу – подрібнювачі, сепаратори, фільтр-преси, центрифуги, мішалки, насоси, трубопроводи (подрібнення сировини, розділення продуктів за фракціями, транспортування матеріалів);
- загальної корозії – преси, автомати, тара, апарати холодильно-компресорних установок, сатуратори;

- біокорозії – дифузійні апарати колонного, ротаційного типів довготривалої дії, бродильні чани;
- атмосферної корозії – дозатори, ваги (зважування і дозування матеріалів, сировини і готової продукції);
- газової корозії – печі (випічка і обжарювання виробів), причому, якщо в одному і тому ж апараті одна з частин буде більше нагріта, ніж інша, то внаслідок різниці температур окремих елементів обладнання виникають термогальванічні пари (більш нагріта частина стає анодом, а менш нагріта – катодом).

Результати аналізу умов експлуатації обладнання харчової промисловості вказують на такі основні причини виникнення корозії [6, 7]: механічна неоднорідність поверхні металу; складу технологічного розчину в різних місцях обладнання; конструювання, застосування у конструкціях апаратів різних металів, що утворюють гальванічні пари при контакті один з одним; відсутність протикорозійних засобів захисту або неякісне проведення ремонтних робіт та нанесення покриттів; застосування конструкційних матеріалів, що не відповідають за корозійною стійкістю умовам експлуатації обладнання; порушення технологічних режимів; наявність дисоційованих органічних кислот, мінеральних речовин і їх солей, вуглекислого газу в харчових середовищах, миючих, дезинфікуючих, охолоджуючих розчинів; постійна зміна фізико-хімічних властивостей харчових середовищ; механічні та температурні навантаження; рух розчинів у різних апаратах і трубопроводах; наявність мікроорганізмів; підвищена вологість, запиленість і загазованість атмосфери виробничих приміщень.

1.2. Конструкційні матеріали апаратів і комунікацій харчових виробництв

1.2.1. Використання вуглецевих сталей у якості конструкційного матеріалу

У харчових виробництвах у великих обсягах застосовується устаткування з вуглецевих сталей, що при контакті з агресивними середовищами піддається, як правило, загальній (суцільній) корозії. Використовують у якості конструкційного матеріалу вуглецеві сталі для монтажу як окремих деталей устаткування, так і апаратів в цілому [4]. Технологічне обладнання цукрових заводів складається з різноманітних машин (каменевловлювачів, транспортерів, центрифуг, шнеків, насосів) і апаратів (дифузійних, випарних тощо). Апарати для виробництва цукру виготовляють, в основному, з вуглецевих сталей Ст3, 10, 20 і вони, особливо в кислих агресивних середовищах, кородують до 2 мм/рік [2].

Із сталі 20 виготовляють трубопроводи подачі спирту, горілки, меляси, лікеру, виноматеріалів, апарати для зброджування сусла; корпус екстракторів у масло-жировому виробництві; деталі машини для розділення тіста (виробництво кондитерських виробів) [2].

На харчових підприємствах України відбуваються перебої в роботі і втрати продукції через течу труб теплообмінної апаратури. На ремонт теплообмінної апаратури щорічно витрачається близько 3 млн. труб стандартної довжини з вуглецевих марок сталей 10 і 20, середній термін служби яких не перевищує одного сезону [2].

Вуглецеві сталі в агресивних технологічних середовищах харчових галузей потребують ефективного протикорозійного захисту. Для підвищення ефективності технологічних процесів неможливе без впровадження нових конструкційних матеріалів і покриттів [2].

1.2.2. Застосування корозійно-стійких металів і сплавів

Одним з ефективних методів боротьби з корозією є застосування корозійно-стійких металів і сплавів. Для виготовлення обладнання харчових виробництв, що безпосередньо контактують з робочим харчовим середовищем переважно застосовуються нержавіючі сталі. Нержавіючі сталі інертні до більшості харчових продуктів, мають високу міцність і зносостійкість. Тому в харчовому машинобудуванні застосовують нержавіючі сталі мартенситного, мартенситно-феритного, аустенітно-мартенситного, аустенітно-феритного класів. Для виготовлення обладнання, яке контактує з продуктами традиційно використовують корозійностійкі леговані сталі 12X17, 20X13, 30X13, 08X17Т, 12X18Н9, 12X18Н10, 12X18Н10Т тощо. Стійкість сталей у кислотах залежить від якісного і кількісного складу легуючих елементів. Особливий інтерес представляють аустенітні сталі, леговані нікелем і хромом. Для них характерні високі механічні властивості, підвищена корозійна стійкість, відсутність пор на полірованій поверхні, чим забезпечується їх гігієнічність, легкість мийки й очищення [2, 4].

Для виготовлення обладнання, яке контактує з продуктами в молочній промисловості використовують корозійностійкі леговані сталі 20X13, 30X13, 08X17Т, 12X18Н9, 12X18Н10, 12X18Н10Т тощо. При відносно високій стійкості до загальної корозії вони з часом піддаються місцевим корозійним руйнуванням, особливо в місцях локалізації високошвидкісних потоків. Крім того, корозійні процеси інтенсифікуються при постійному використанні мийних засобів [2, 4].

В корозійних середовищах харчових виробництв, які містять органічні кислоти, кухонну сіль та інші активні компоненти, високу кавітаційно-ерозійну стійкість мають нержавіючі аустенітні сталі, титанові та інші корозійностійкі сплави. Проте, заміна, наприклад, вуглецевої сталі на нержавіючу часом цілком не вирішує корозійної проблеми, тому що ліквідуючи загальну корозію, не можна забувати про локальні види:

підтингову, міжкристалітну. Одним з винятково небезпечних видів локальної корозії металів є підтингова (точкова) корозія, коли діаметр ураженої ділянки значно менший глибини його проникнення. Небезпека підтингової корозії полягає в тому, що руйнування металу, переважно, мають наскрізний характер. Підтингова корозія характерна для досить розповсюджених у харчовій промисловості апаратів і трубопроводів з алюмінію, хромовонікелевих сталей [2, 4].

Істотним недоліком сталі 12Х8Н10Т є схильність до міжкристалітної корозії. Цей вид руйнування найчастіше зустрічається в теплообмінних апаратах. Високохромисті і хромонікелеві нержавіючі сталі, дуралюміній та ін. схильні до міжкристалітної корозії, яка поширюється по межах зерен, які самі майже не руйнуються. Це найбільш небезпечний вид корозії, тому що руйнування швидко проникає в глибину металу і його важко виявити при візуальному обстеженні деталі. Така корозія призводить до різкого зниження міцності і пластичності сплаву, а руйнування деталі відбувається раптово. Для міжкристалітної корозії характерне корозійне розтріскування, при якому в металі чи сплаві під одночасною дією корозійного середовища і механічних розтягуючих напружень утворюються місцеві тріщини, які швидко розповсюджуються і приводять до руйнування деталей машин і обладнання. Найбільш поширеним поясненням механізму міжкристалічної корозії хромонікелевих аустенітних нержавіючих і високо хромистих сталей є зменшення вмісту хрому на межах зерен [2, 4].

Корозійна стійкість нержавіючих сталей обумовлена наявністю плівки оксиду, що самовідновлюється, товщиною 10^{-3} мкм. Цей пасивний шар може руйнуватися при недбалому збереженні, транспортуванні, неправильній профілактиці чи використанні сталі не за призначенням. При цьому захисний ефект може знизитися чи зовсім зникнути. При неправильній термообробці нержавіюча сталь сенсibiliзується з виділенням карбідів хрому на границях розділу кристалів і в результаті міжкристалітної корозії механічні властивості сталі катастрофічно погіршуються [2, 4].

Зносостійкість конструкційних матеріалів визначається, головним чином, їх антикорозійними властивостями, а характеристики міцності мають другорядне значення. Водночас, використання кольорових сплавів, легованих і високолегованих сталей не завжди доцільне через дефіцитність, високу вартість і незадовільну оброблюваність різанням. Тому деталі і обладнання, які працюють в несприятливих технологічних умовах, доступніше виготовляти з дешевих, зокрема вуглецевих, сталей з подальшим поверхневим захистом від корозії.

1.3. Агресивність харчових середовищ

Технологічні середовища харчових виробництв досить різноманітні. За складом і властивостями їх можна умовно поділити на органічні і неорганічні. До органічних відносяться карбонвмісні сполуки рослинного і тваринного походження (білки, вуглеводи, жири, дубильні речовини, альдегіди, спирти, органічні кислоти та їх солі). До неорганічних – водні розчини неорганічних кислот, солей та інші [2].

Аніони кислих середовищ, діючи на метал апаратів, знижують концентрацію власних іонів металів, і швидкість корозії зростає в результаті анодного розчинення металу. Катіони кислот і мінеральних речовин сприяють нерівномірному відкладенню солей на контактуючих поверхнях, що прискорює корозійне руйнування металів [2, 4].

При виготовленні хлібобулочних виробів напівфабрикати (рідкі дріжджі і затори для їхнього приготування, заквашені молочнокислими бактеріями, житні закваски, житнє тісто, опара і тісто з пшеничного борошна) є джерелом накопичення продуктів зброджування. До них належать: етиловий спирт, вуглекислий газ, молочна, пропіонова, янтарна, яблучна, винна, лимонна, мурашина, щавлева, оцтова та інші органічні кислоти, деякі альдегіди і складні жири. Основну роль відіграють молочна й оцтова кислоти, на які припадає майже 90% кислотності цих напівфабрикатів (рН 4,2-6,0) [2, 4].

При виготовленні м'ясо-рослинних консервів серед технологічних середовищ, що суттєво впливають на обладнання, слід відмітити наступні: кров, м'ясний бульйон та фарш. Свіжа кров має слаболужну реакцію, що переходить у кислу внаслідок утворення молочної та інших кислот, концентрація яких досягає 1%, та містить натрій хлорид з концентрацією у м'ясному бульйоні 1,5-3%, фарші 1,5-2,0%. У м'ясоконсервному виробництві присутність і життєдіяльність мікроорганізмів суттєво змінюють характер впливу агресивних середовищ на обладнання. В ході процесів гниття, у результаті розпаду білків, утворюються органічні кислоти (оцтова, масляна, мурашина і пропіонова), аміак, продукти розкладу циклічних амінокислот. До основних речовин, що визначають хімічний склад м'яса, належать: тваринний жир, білки, зола, вода [2, 4].

Відомо, що у молочній промисловості абразивно-корозійному зношуванню піддаються деталі насосів високого тиску, ударно-відцентрових млинів, мішалок, шнеків у змішувачах, центрифугах і сталевих шнеках для подавання молочного цукру. У молоці – велика кількість хлоридів, що виявляють дуже високу корозійну активність. Молочні консерви багаті білками (казеїн, альбумін), жирами, що містять характерні низькомолекулярні жирні кислоти (масляна, капронова, каприлова, капріонова), невластиві жири іншого походження, та вуглеводи, представлені сахарозою (44,4%) і лактозою (12%). Кислотність молочних консервів обумовлена наявністю кислих, фосфорнокислих, лимоннокислих солей калію і натрію, а також вільної лимонної кислоти (0,3%) [2, 4].

До агресивних середовищ спиртових виробництв належать: брага (зернова, патокова, очеретяна), спирт-ректифікат, спирт-сирець, барда (зернова, очеретяна, ацетоно-бутилова), а також горілка і різні лікери. Вони можуть містити сухі речовини, незброжений цукор, органічні кислоти, естери, сивушні масла які таким можуть мати негативний вплив на технологічне обладнання [2, 4].

Висока агресивність середовищ при виробництві вина обумовлена підвищеною кислотністю виноматеріалів (рН 3,0-3,6) і присутністю

консерванта – сірчистого газу. У виробництві вин виноградний сік, коньячний спирт – агресивні багатокомпонентні системи, у яких присутні: вуглеводи, органічні кислоти, ефірні масла, мінеральні, дубильні і азотисті речовини. Продукти бродіння містять одноатомні і багатоатомні спирти. Агресивність виноматеріалів значно підвищується за умов термічної обробки [2, 4].

Обладнання кондитерського виробництва піддається впливу цукрових і карамелевих сиропів з добавками лимонної і молочної кислот, патоки, фруктових-ягідних пюре і начинок, а також великої кількості харчових есенцій і барвників, які сприяють корозії матеріалів. Харчові есенції являють собою суміш етилового спирту (80-90%) і духмяних речовин, серед яких слід відмітити наступні: амілацетат, ванілін, кумарин, бензиловий спирт, різні масла – апельсинове, геранієве. Харчові барвники представлені індіго (синій), амарантом (кислотний червоний), що знайшли своє використання у вигляді водних розчинів різної концентрації [6, 7].

Для середовищ виробництва харчових кислот властива значна корозійна активність. Так, кальцій лактат при виробництві молочної кислоти розщеплюють 93%-ним розчином сульфатної кислоти при температурі 60° С. Лимонну кислоту отримують в процесі зброджування меляси. В результаті утворюється розчин лимонної кислоти, в який додають кальцій хлорид для осадження кальцій цитрату, який в подальшому розкладається сульфатною кислотою. Поверхня сталевого обладнання, що працює в розчинах кальцій хлориду понад шість місяців, практично повністю стає непридатною для подальшої експлуатації, особливо в місцях періодичного змочування розсолем у разі його проникнення через щілини в сальникових ущільненнях [2, 4].

На апарати харчових виробництв впливають миючі і дезінфікуючі розчини: 2%-ний сульфатної кислоти, 2%-ний хлоридної кислоти, 3%-ний нітратної кислоти та інші. Досить високу корозійну активність виявляють дезінфікуючі речовини, що містять в своєму складі хлор (хлораміни,

гіпохлориди), вступаючи у взаємодію з багатьма металами, наприклад, алюмінієм, цинком, залізом, міддю [2, 4].

Значну агресивність виявляють середовища оборотного водопостачання виробничих підприємств. У системах випадають важкорозчинні сполуки, зростає карбонатна твердість, вміст хлоридів та сульфатів, змінюється рН середовища, швидкість потоку, градієнт температур, відбувається обростання стінок, що призводить не тільки до інтенсифікації корозійних процесів, але і погіршується тепловіддача, підвищується опір середовищу, що рухається, у зв'язку зі зменшенням вільного перетину труб [7].

Таблиця 1.1.

Основні середовища харчових виробництв

Виробництво	Основне середовище	Температура, К	Водневий показник рН
Бурякоцукрове:			
бурякопереробне відділення	Ставкова, річкова вода	288-318	6,0-7,0
сокоочисне відділення	Дифузійний сік	313-353	6,0-6,7
продуктове відділення	Дефековані і сатуровані соки	338-369	8,0-14,0
Хлібопекарське	Утфелі, афінаційні маси	313-358	8,0-9,0
Спиртове	Хлібні напівфабрикати	293-295	4,2-6,0
Виноробне	Спиртоводні суміші	343-373	3,6-5,6
	Виноградне сусло	298	2,4-3,5
	Вино	298	2,8-3,8
Кондитерське	Цукровий сироп	378-383	2,9-3,1
	Карамельний сироп	378-383	2,1-6,2
Дріжджове	Меляса	293	7,0-7,5
Крохмальопаточне	Крохмальне молоко	318	3,8-4,3
Рибопереробне	Заливальний соус	293	3,9

У харчових галузях широко застосовуються агресивні розчини хлористого натрію і хлористого кальцію у якості охолоджувальних розсолів, у маринадах, заливальних соусах, під час засолювання м'яса і риби. Тут доречно відзначити закордонний досвід заміни хлористого натрію і хлористого кальцію на новий продукт, менш агресивний як до металу, так і до організму людини. Відомо, що надмірне споживання солі шкодить організму — це виявляється головним чином у збільшенні кількості серцево-судинних захворювань, підвищенні кров'яного тиску. Фінські фахівці

спробували пом'якшити негативний вплив натрію, що у сполуці з хлором складає основну частину звичайної повареної солі. їм удалося створити нову сіль, де вміст натрію і кальцію знижений наполовину, а додані калій і магній. Ця сполука вже одержала патенти в багатьох країнах світу. У Японії нова сіль надійшла в широкий продаж [2, 4].

На апарати харчових виробництв впливають агресивні миючі і дезінфікуючі розчини: 1–2%-ний соди каустичної, 5–10%-ний соди кальцинованої, 2%-ний сульфатної кислоти, 2%-ний хлоридної кислоти, 3%-ний нітратної кислоти, 0,2–0,5%-ний калію перманганату і ін. Найагресивнішої дії на технологічні апарати і збірники дезінфікуючих розчинів завдають кислотні дезінфектори [6].

Технологічні середовища виноробницького виробництва агресивні до вуглецевих сталей. Агресивність різних сортів вин визначається вмістом в них цукру і спирту, яке значно коливається залежно від сорту вина. Так, наприклад, столові (сухі) вина не містять цукру, а тільки 9–14 об. % спирту, кріплені вина містять 8–10 % цукру і 16–20 об. % спирту, солодкі десертні вина — 8–20 % цукру і більше 13 об. % спирту, столові напівсолодкі вина — 3–7 % цукру і 7–12 об. % спирту [2, 4].

1.4. Корозійні руйнування обладнання харчових виробництв

Причини виходу з ладу машин і апаратів харчових виробництв можна поділити на дві групи: через руйнування елементів та внаслідок порушення якостей функціонування. До першої групи відносяться поломки, недопустимі деформації, знос і корозія елементів системи тощо. До другої – порушення регулювання, залипання і забивання робочих органів оброблюваним середовищем, послабленням кріплень під дією вібрації та ін [9-13].

1.4.1. Корозія хлібопекарського устаткування

Напівфабрикати – рідкі дріжджі і затори для їхнього приготування, заквашені молочно - кислими бактеріями, житні закваски, житне тісто, опара і тісто з пшеничного борошна є середовищами, у яких накопичуються продукти зброджування [4]. Це етиловий спирт, вуглекислий газ, молочна, пропіонова, янтарна, яблучна, винна, лимонна, мурашина, щавлева, оцтова та інші органічні кислоти, деякі альдегіди і складні жири. Основну роль відіграють молочна й оцтова кислоти, на яких припадає ~90% кислотності цих напівфабрикатів, що коливається від рН 6,0 до рН 4,2. Тому такі середовища є агресивними. Результати випробувань показують, що вуглецеві сталі, сірий чавун, мідь і алюміній у кислому заторі нестійкі. Сталь Ст 3 і сірий чавун забруднюють напівфабрикати продуктами корозії, тому в апаратурі хлібопекарського виробництва без захисних покриттів їх застосовувати не можна.

1.4.2. Корозія в молочній промисловості

Новицьким О. Є. вивчалось зношування деталей обладнання молочних заводів. В молочній промисловості для обладнання, яке контактує з продуктами, використовують корозійностійкі леговані сталі 20X13, 30X13, 08X17T, 12X18H9, 12X18H10, 12X18H10T тощо. Ці сталі при відносно високій стійкості до загальної корозії з часом піддаються місцевим корозійним руйнуванням, особливо в місцях високошвидкісних потоків. Також, корозійні процеси інтенсифікуються при постійному використанні мийних засобів [4].

Основною характерною рисою молокопереробного обладнання є наявність рухомих робочих органів, які механічно діють на продукт, або контактують з технологічними агресивними середовищами, які впливають на плин складного і багатофакторного процесу зношування. Встановлено, що з підвищенням температури від 20 до 80 °С при

перемішуванні електропровідність рідких технологічних середовищ молочної промисловості значно підвищується, що визначає зростання швидкості корозії при зношуванні. Традиційний підбір матеріалів для виготовлення деталей, без врахування цього впливу, часто приводить до швидкої втрати працездатності обладнання [4].

Групою науковців проведено дослідження понад двохсот зношених деталей молочного обладнання, яке показало, що основним видом зношування є корозійно- механічне, але в багатьох випадках його супроводжує окисне, втомне, гідроабразивне. Найбільш інтенсивному зношуванню піддаються деталі, що контактують із рідкими технологічними середовищами промисловості. Зношування деталей може здійснюватись внаслідок спільної корозійної і механічної дії середовища при відсутності контакту з іншою деталлю, тобто в системі метал - середовище. Це деталі різальних органів подрібнювачів сиру і сирної маси, деталі мішалок, сопла миючих пристроїв та інші деталі технологічного і допоміжного обладнання. Активність зношування деталей технологічного обладнання залежить від умов експлуатації і робочих середовищ, але при цьому корозійний фактор часто відіграє ключову роль[4].

У молочній промисловості використовуються різні води, вплив складу яких на процес зношування вивчався О.Новицьким. Встановлено, що корозійне руйнування істотно залежить від їхніх характеристик. Так, при перемінному зануренні у середовище зразків зі сталі 45 швидкість корозії в технологічних водах була такою: в дистильованій – 0,27, питній – 0,30, жорсткій – 0,35, артезіанській – 0,44, річкової – 0,64 мм/рік. Очевидно, воду перед використанням у виробництві доцільно попередньо готувати. На сирзаводі на сирних пресах повзуни із силуміну виходять з ладу раніше регламентованого терміну внаслідок інтенсивного корозійно-механічного зношування. Для подрібнювання сирної маси у виробництві плавлених сирків і сиру застосовуються подрібнювачі типу МП-1. Зносостійкість деталей різальних органів подрібнювача внаслідок інтенсивного корозійно- механічного зношування низька [4, 6].

1.4.3. Корозія металів у спиртовій промисловості

Основним устаткуванням спиртового виробництва є брагоперегінні і ректифікаційні колони, які раніше виготовлялися з червоної міді. Термін служби мідних апаратів складав 30 – 50 років, але через дефіцитність міді їх почали виготовляти із сірого чавуну. Такі апарати внаслідок корозії вже через 2 роки виходять з ладу, а продукти корозії значно погіршують якість спирту. Корозії піддається також обладнання дріжджового, бродильного та інших відділень спиртзаводів, але через дефіцитність міді їх почали виготовляти із сірого чавуну [4].

О. Авдеева досліджувала стійкість ряду матеріалів у середовищах спиртового виробництва з рН (4,2÷5,5), які були у рідкій і газоподібній фазах при 80 – 100 °С. Випробовувалися: мідь червона лужена, сталь Ст3, нержавіючі сталі (10X13, 10X17 і 12X18Н9Т), алюміній А-00. Кращою виявилася сталь 12X18Н9Т, що не піддається міжкристалітній корозії, пластична, добре зварюється і дає корозійностійкий зварний шов. У сталей 10X13 і 10X17 спостерігалася слабо виражена точкова корозія і, хоча вони дешевші, але застосування їх обмежене у зв'язку з додатковими витратами на зварювання [4].

Алюміній і мідь менш стійкі, на них спостерігається рівномірна корозія. Алюміній і його сплави можна застосовувати тільки для допоміжного обладнання, а для виготовлення ректифікаційних і брагоперегонних колон вони непридатні. Мідь дефіцитна і, крім того, у брагоперегонних апаратах іони міді діють токсично на дріжджі, надають розчинам спирту неприємний смак і змінюють їх властивості. Чорні метали нестійкі і нерентабельні для виготовлення основного устаткування. Їх можна застосовувати тільки звикористанням емалевих та інших захисних покриттів [4].

1.4.4. Корозія обладнання лікєро-горілочаних заводів

На дільниці фільтрації лікєро-горілочаних виробів основним технологічним обладнанням є вугільна колонка зі сталі 12X18H10T виробництва Сумського насосного заводу. За даними УкрНДІпродмаш і Мелітопольського лікєро-горілочаного заводу через 3 місяці експлуатації на зовнішній поверхні колонки на поверхні по кільцевих зварних швів з'являються наскрізні корозійні мікротріщини, що призводять до витікання і втрат продукту [4].

О. Авдєєва досліджувала нержавіючі сталі, сталь Ст3 і емальовану сталь Ст3, сірий чавун і сталь Ст3, плаковані сталлю 12X18H9T в умовах корозійної дії середовищ галузі. Як корозійні середовища застосовували горілки і лікєри з вмістом: спирту 20 – 40%, цукру 3 – 44 г/100 мл, сухих речовин 7 – 45 г/100 мл і воду. Сталь Ст3 виявилася занадто малостійкою. Навіть плакування її нержавіючою сталлю завтовшки 127 – 140 мкм не дали позитивних результатів, тому що вони були пористими і корозійне середовище проникало до основи, внаслідок чого вона інтенсивно руйнувалась. Сталь 12X18H9T виявилася найстійкішою. Дещо меншу стійкість мала сталь 10X17T. Добрі результати показали при випробуваннях в усіх середовищах емалеві покриття [4, 6].

1.4.5. Корозія в пивоварному виробництві

Хімічний склад пива може коливатися залежно від його сорту і вихідної сировини. З практики відомо, що пиво і сусло – агресивні середовища, в яких чорні метали піддаються корозії, продукти якої погіршують якість пива, викликають його помутніння і погіршують смак. Основні апарати, що піддаються корозії – замочні чани, заторні котли, сусловарочні котли, фільтраційні чани, теплообмінники, насоси, бродильні чани і танки, лагерні танки. О. Авдєєва, досліджуючи корозійну стійкість ряду металів і сплавів встановила, що для апаратів, у яких зберігається сусло і пиво, сірий чавун і

сталі Ст3 і Ст 20 непридатні, тому що, руйнуючись, вони утворюють каламуть і осад, що надають неприємний смак пиву. Інші випробувані метали – алюміній А-1, мідь, сталі 10Х17Т і 12Х18Н9Т, хромистий чавун (17% Cr) і покриття, захищені лаком ХС76, більш стійкі і не впливають на якість пива. Алюміній був більш стійким у пиві, ніж у суслі. При виготовленні замочних чанів для виробництва солоду найбільш стійкими виявилися сталі 12Х18Н9Т і 10Х17Т [2, 4].

Характер корозійних руйнувань істотно залежить від природи металів. Так у тих самих середовищах пивоварних заводів мідь і вуглецева сталь піддаються суцільній корозії, латунь — вибіркової, нержавіюча сталь і алюміній — точкової і точково-виразкової корозії.

У разі виготовлення їх із м'якої вуглецевої сталі або залізобетону внутрішню поверхню треба покривати епоксидними смолами. Апаратуру для отримання пивного сусла рекомендується виробляти з нержавіючої сталі, міді, фосфористої бронзи і деяких інших матеріалів, корозійностійких у пивному суслі. Зброджування сусла пивними дріжджами здійснюють в бродильних чанах, де наприкінці процесу рН знижується до $4,5 \div 4,3$. Потім молоде пиво надходить у лагерні танки і лагерні бочки на доброджування. Широко застосовують залізобетонні, сталеві емальовані або захищені покриттями танки, а також танки з нержавіючої сталі. Сталеві або залізобетонні танки покривають усередині пивною смолкою або спеціальними лаками. Смолкою покривають і пивні бочки. Найбільш поширені у пивоварінні алюмінієві танки [2, 4].

У середовищах пивоварного виробництва сталь Ст3 піддається нерівномірному корозійному руйнуванню, а сірий чавун – структурно-вибіркової корозії. Чорні метали в суслі нестійкі і погіршують якість пива. Алюміній А-1 абсолютно стійкий в умовах зброджування сусла і застосовується в лагерних танках і танках для транспортування пива. Корозійностійкі в цих умовах мідь, латунь, фосфористая бронза, олово, нержавіючі сталі 10Х17Т і 12Х18Н9Т та хромистий чавун (17% Cr). Від значної кількості кольорових металів треба, по можливості, відмовлятися

через їх дефіцитність і велику вартість. Емалеві покриття добре захищають сталі від корозії [2, 4].

1.4.6. Корозія у цукробуряковому виробництві

Обладнання цукрових заводів складається з різноманітних машин (каменевловлювачів, транспортерів, центрифуг, шнеків, насосів) і апаратів (дифузійних, випарних тощо). Апарати для виробництва цукру виготовляють, в основному, з вуглецевих сталей Ст3, 10, 20 і вони, особливо в кислих агресивних середовищах, кородують до 2 мм/рік. МКК спостерігається практично на всіх машинах і апаратах, що мають зварні шви, що працюють з додатковим механічним навантаженням і в середовищах з підвищеними температурами – дифузійні апарати, випарні апарати, вакуум-апарати, сушильні барабани й особливо внутрішні вузли даного устаткування [2, 14].

Найбільш піддані МКК труби, поверхні теплообмінників поблизу трубних ґрат, усіх типів підігрівників різних вод, соків, сиропів.

В бурякопереробному відділенні цукрового виробництва середовища бувають нейтральними або слабокислими. Середовища сокоочисного відділення мають підвищену лужність (рН8-14), а температура досягає 65-95 °С. Середовища продуктового відділення слаболужні (рН8-9), а їх температура знаходиться в межах 40-85 °С. Все це сприяє корозії обладнання. Дифузійні апарати працюють при температурі 40-80 °С і рН дифузійного соку 6,5 – 5,5, а їх деталі інтенсивно кородують та спрацьовуються. В дифузійних апаратах похилого типу найбільше кородує та зношується транспортна система, яка складається з трубовала, шнека і підшипників ковзання [2, 14].

Встановлено, що при корозійно-механічному зношуванні шнека із сталей Ст3 та Ст5 утворені на їх поверхні корозійні плівки мають дуже малу механічну міцність і руйнуються абразивними частками, сокостружковою масою і потоком рідини. Тому корпус і транспортну систему потрібно захищати надійними захисними покриттями, або вводити у сокостружкову

суміш нетоксичні і безпечні інгібітори корозії, які б виключили утворення рихлої іржі на деталях дифузійного апарата [4].

Інтенсивному корозійному руйнуванню піддається теплообмінна апаратура цукрових заводів. На підігрівачах поверхні, які знаходяться у контакті з дифузійним соком, суцільно покриваються продуктами корозії, що обумовлено його кислотністю. В підігрівачах сирого соку і випарних апаратах труби з вуглецевої сталі піддаються виразковій корозії. В дифузорах та на випарній станції труби з вуглецевої сталі 20А за виробничий сезон кородують на глибину 0,5 – 0,6 мм [4, 6].

У цукровій промисловості важливе значення має очищення випарних апаратів від накипу. Содово-кислотний спосіб очищення пов'язаний з інтенсивним корозійним руйнуванням труб, великими витратами кальцинованої соди та простим обладнання протягом тривалого часу. Разом з тим, цей спосіб не гарантує повного видалення накипу через використання розчинів соляної кислоти низької концентрації. Накип на нагріваючих поверхнях розчиняється швидше, якщо застосовувати розчини з концентрацією соляної кислоти 5-10 % [4, 6].

1.4.7. Корозія у крохмальопатоковому виробництві

У різноманітних середовищах виробництва крохмальопродуктів швидкість корозії титанових сплавів відповідала 2÷4 балам, а сталі 12Х18Н10Т – 4÷8 балам. У середовищах виробництва бурякового харчового пектину стійкість матеріалів характеризується такими даними: титанові сплави - 2 бал; сталь 12Х18Н10Т - 2÷8 бал; сталь 10Х21Н5Т – 3÷10 бал; сталь Ст3 - від 2 бала до повного розчинення. Поряд з титановими сплавами сталь 12Х18Н10Т показала достатньо добру стійкість, але внаслідок розвитку точкової корозії в зоні зварних швів доцільність використання цієї сталі в зварних конструкціях сумнівна [4, 6].

Найбільш агресивне середовище у крохмальопатоковому виробництві містить 1,5 % хлоридної кислоти і 0,07 % KMnO_4 . Основним обладнанням,

що працює в цьому середовищі, є осадова центрифуга зі сталі 12X18H10T, яка призначена для сгущення крохмальної суспензії у виробництві модифікованих крохмалів. Термін служби осадової центрифуги не перевищує 150 діб. Дослідна центрифуга була виготовлена з ОТ4. Вже через 2 тижні на сталевому роторі серійної центрифуги були значні сліди корозійних руйнувань, а ротор дослідного апарата залишився незмінним. У розчинах, відібраних для аналізу із титанової центрифуги не було виявлено іонів металу, а в розчинах із сталевий центрифуги були виявлені іони заліза [2, 4, 6].

1.5. Шляхи щодо попередження корозійних руйнувань обладнання харчових виробництв

Технологічні середовища харчових виробництв досить різноманітні та корозійно-агресивні. На харчових виробництвах застосовуються у якості конструкційного матеріалу вуглецеві сталі для монтажу як окремих деталей, так і апаратів в цілому, а для виготовлення обладнання, яке контактує з продуктами традиційно використовують корозійностійкі леговані сталі 20X13, 30X13, 08X17T, 12X18H9, 12X18H10, 12X18H10T. Нержавіючі сталі і деякі кольорові метали є корозійно стійкими в умовах контакту з харчовими продуктами. Однак, істотним недоліком нержавіючих сталей є схильність до локальних видів корозії: пітінгової та міжкристалітної. Тому наукове обґрунтування та систематична боротьба з корозією і захист від неї набувають першочергового значення [2, 4, 13].

1.5.1. Захисні покриття

Найбільш поширеним методом протикорозійного захисту апаратів та комунікацій харчових виробництв, що виготовлені із вуглецевих сталей, зокрема сталі 20 та сталі Ст3, є нанесення захисних покриттів. Матеріали, які застосовуються для захисту від корозії обладнання, поділяються на неорганічні і органічні. Більш економічні вуглецеві сталі плаковані

тонколистовими легованими сталями (при товщині стінки апарата понад 10—15 мм), а також металеві покриття [2, 4, 7, 13].

У харчових виробництвах застосовуються: плаковані (сталь-алюміній, сталь-нікель, сталь-нержавіюча сталь, сталь-титан); електролітичні (осадження на захисних поверхнях металів з водяних розчинів солей цинку, кадмію, нікелю, олова, срібла, міді методом електролізу); дифузійні (високотемпературне насичення поверхні, що захищається металом, що знаходиться у твердій чи газоподібній фазі); металізаційні (напилювання розплавлених алюмінію, цинку й інших металів на поверхню, що захищається.); гарячі (занурення деталей у розплавлені цинк, олово, свинець) покриття [2].

Консервну тару, молочний посуд, котли для варки їжі та інші вироби, призначені для виробництва, зберігання і транспортування харчових продуктів, піддаються лудженню оловом, оскільки олов'яні покриття в деяких органічних середовищах відіграють роль анодних захисників заліза.

У харчовій промисловості одержали розповсюдження хромові покриття. Хром- жаро- і зносостійкий. Хромовані деталі при високих температурах і механічному зношуванні мають підвищену довговічність. Так, хромування застосовують для захисту від зношування і заїдань тертьових поверхонь деталей запірної арматури і насосів. Застосування хромового покриття для захисту ножів часзбиральних апаратів підвищило їх довговічність до 4-х років [4, 6].

У харчовій промисловості одержали розповсюдження емалеві покриття. Емальовані деталі мають високу корозійну стійкість в кислих і лужних розчинах, при високих температурах та її коливаннях. Звичайні побутові емалі захищають метал від корозії до температури 500 °С, а жаростійкі – до 900÷1000 °С. Емалюється переважно вуглецева сталь з вмістом вуглецю до 0,12 % або сірий чавун. Основними компонентами емалі є кремнезем (до 30÷70 %), окисли натрію або калію (до 30 %), борний ангідрид (до 20 %). Крім них до складу емалей можуть входити різноманітні оксиди металів, за допомогою яких змінюють різноманітні властивості покриттів. Для надання

покриттям декоративного вигляду в емаль додаються пігменти (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn , Al_2O_3 та ін.). В протикорозійному захисті ємностей і комунікацій питної води використовують кремнійорганічні емалі КО-198 [6, 7].

1.5.2. Інгібіторний захист

Серед методів боротьби з корозійними руйнуванням основного і допоміжного обладнання харчових підприємств поширені інгібітори - протикорозійні добавки до середовищ і захисних покриттів. Вони ефективні, універсальні і економічні [4, 13, 15-18]. У харчовій та переробній промисловості поширені замкнені системи циркуляції ропи, які охолоджують і нагрівають технологічні рідини, системи кондиціонування повітря, теплотехнічні системи, нагрівальні і упарювальні пристрої, збірники мийних і дезінфікуючих розчинів, технологічні апарати, місткості і комунікації, що в процесі експлуатації піддаються інтенсивній корозії.

Інгібітори та інгібовані матеріали доцільно застосовувати для попередження корозії:

- теплообмінного та іншого технологічного обладнання при його очищенні кислотними розчинами від різноманітних відкладень;
- холодильно-компресорного обладнання;
- металевих конструкцій цехів харчових і переробних підприємств, зовнішніх поверхонь трубопроводів, резервуарів, що експлуатуються в умовах підвищеної вологості;
- апаратів для переробки окремих технологічних середовищ;
- у технологічних процесах підготовки поверхонь апаратів, місткостей, цистерн під гумування, емалювання і фарбування.

Залежно від виду агресивного середовища застосовуються:

- інгібітори для кислих середовищ (мінеральні та органічні кислоти, кислі технологічні розчини, розчини для видалення різноманітних відкладень з поверхонь теплообмінників тощо);
- інгібітори для захисту від атмосферної корозії [19];
- інгібітори для органічних середовищ (спиртові розчини);

- інгібітори для водяних і водно-солевих середовищ (системи циркуляції води, системи охолодження, ропопроводи, насоси тощо).

1.5.2.1. Інгібітори атмосферної корозії

Інгібітори атмосферної корозії застосовують у харчовій та переробній промисловості для захисту обладнання і трубопроводів у період складського зберігання і консервування перед монтажем, під час їх монтажу і транспортування, а також для захисту обладнання, яке працює сезонно.

До нетоксичних і малотоксичних інгібіторів атмосферної корозії відносяться: інгібітор ВМЕА (сіль моноетаноламіну і бензойної кислоти, розчинена у воді при 298 К до концентрації 460 г/л, або в спирті при 293 К до концентрації 40 г/л); малотоксичний інгібітор УНІ, розчинний у воді, спирті; малотоксичний інгібітор ВН (натрієва сіль бензойної кислоти), розчинний у воді, етиловому спирті; малотоксичний інгібітор дициклогексиламін динитробензойноокислий (нерозчинний у воді, леткий); малотоксичний інгібітор Г-2 [4].

Досить широко в якості інгібіторів атмосферної корозії застосовуються БТА (бензотриазол), БН (натрію бензоат), Г-2 (нітробензоат аміна), ІФХАН-1 (похідні низькомолекулярних амінів) [16].

Встановлено достовірно [18–20], що ізопропанольні рослинні екстракти забезпечують протикорозійний захист сталі як парофазні інгібітори атмосферної корозії ($Z = 58...90\%$). З'ясовано, що більш перспективними для розробки композиційних ЛІАК є екстракти шроту ріпаку та шишок хмелю ($Z = 70...90\%$). На основі комплексу досліджень визначені складові компоненти, що вносять основний вклад в інгібуючу здатність рослинних екстрактів. Встановлено, що протикорозійна дія екстракту шишок хмелю забезпечується монотерпеновими фенолами (тимол, карвакрол, ментол) та альдегідами (бузковий альдегід, ванілін), а інгібуюча дія екстракту шроту ріпаку - кетонами (3,5-диметоксиацетофенон), альдегідами (бузковий альдегід) та глікозидами (гуанозин). Розроблені композиційні склади ЛІАК на основі екстрактів рослинної сировини і N-вмісних органічних сполук (триетиламіну і 1,2,3 - бензотриазолу), які забезпечують захист сталі від

атмосферної корозії на рівні 98,5...99,5% та перевищують захисну дію промислового парофазного інгібітору НДА [19, 20].

Досліджено механізм формування та протикорозійної дії екстрактів шишок хмелю і шроту ріпаку та інгібуючих композицій на їх основі. Електрохімічними дослідженнями встановлено, що розроблені ЛІАК є інгібіторами змішаного типу, інгібування корозії сталі відбувається за рахунок блокування сталеві поверхні хімічно адсорбованими молекулами сполук. На основі комплексних досліджень динаміки випаровування летких сполук рослинних екстрактів та зміни захисних за цей час властивостей сформованої плівки встановлено, що формування захисного шару для екстрактів рослинної сировини відбувається протягом ~40...48 годин, а для композиційних ЛІАК – протягом ~24...40 годин [19, 20].

Встановлено, що ступінь протикорозійного захисту пакувальним матеріалом (інгібованим папером) на основі композиційних складів ЛІАК сягає 99,0...99,5%. Додаткове введення відходу масложирової промисловості (омиленого соапстоку (0,15...1 мас.%) до композиційних ЛІАК збільшує гарантований термін ефективності протикорозійного захисту інгібованого паперу в 1,5 рази [21].

1.5.2.2. Інгібітори корозії для водних середовищ

В основі більшості технологічних рідин, які застосовуються у харчових та переробних галузях агро-промислового комплексу, є вода. При використанні в технологічних процесах вона змінює свої фізико-хімічні властивості і показники. На харчових підприємствах розрізняють воду водопровідну, питну, технічну, госпфекальну, транспортно-мийну, барометричну, сульфітовану, аміачну та ін. Часто у водах розчинені солі, що сприяють збільшенню їх корозійної активності [4].

Для водних нейтральних середовищ інгібітори корозії бувають катодними, анодними і змішаними. І в залежності від способу дії інгібітори поділяють на плівкоутворювачі і адсорбенти. Катодними інгібіторами для захисту залізних сплавів від корозії у воді є $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, ZnSO_4 , BaCl_2 , ZnCl_2 та ін. До анодних інгібіторів, що утворюють на поверхні деталі захисні плівки, відносяться NaOH , Na_2CO_3 , фосфати. Ці інгібітори проявляють

захисну дію тільки за наявності розчиненого кисню, без якого утворення захисних плівок не відбувається. Інгібування питної води жорстко обмежено санітарними нормами. Питну воду дозволено обробляти лише мікродозами силікату натрію або гексаметафосфату натрію. У системах промислового водопостачання є можливості для більш широкого застосування найрізноманітніших інгібіторів: фосфатів, вольфраматів, ванадатів, молібдатів, нітритів, бензоатів, боридів, органічних сполук. Гексаметафосфат натрію спроможний запобігати заростанню труб карбонатом кальцію. Агресивні властивості води можна також значно знизити за допомогою силікату натрію, молібденатів, вольфраматів, амінів, нітритів натрію, біхромату калію [4]. Інгібування питної води, відповідно до санітарних норм, проводять невеликими дозами гексаметафосфату натрію (4-5 мг/л) у розрахунку на фосфорний ангідрид. Для захисту трубопроводів питної води рекомендується силікатна обробка, яка проводиться до утворення захисного шару, що періодично потребує регенерування [4].

Науковці широко [23] досліджували ефективність інгібітору ЦТЕЦФАБ на сталі 20 у водопровідній воді, яку визначали гравіметричним методом. Встановлено, що даний інгібітор забезпечує ступінь захисту на рівні 95% при концентрації 2 мг/л. Іони цинку сприяють стабілізації пасиваційної кисневої плівки на поверхні металу та надають інгібуючих властивостей алкілсульфатам, які за його відсутності практично не захищають сталь від корозії. При підвищенні температури ефективність інгібітору зменшується внаслідок зниження розчинності кисню у воді, що сприяє руйнуванню пасиваційної плівки на поверхні металу. Даний інгібітор пропонується для використання в протикорозійному захисті водооборотних систем виробничих підприємств різних галузей промисловості.

Зазначається [24], що для антикорозійної та стабілізаційної обробки води господарсько-питного водопостачання рекомендовано хімічний препарат “Sea Quest – Україна”, який розроблений американською компанією “AquaSmart” на основі натрій поліфосфату. Акцентується увага на здатності препарату знижувати швидкість корозії металевого обладнання до допустимого рівня (0,05 мм/рік) в широкому діапазоні рН (4,0-11,0) та температур (4-98°C). Рекомендація використання хімічного препарату “Sea Quest – Україна” викликала активне обговорення серед науковців щодо

доцільності та безпечності використання вказаного інгібітору. В ході лабораторних досліджень встановлено, що застосування препарату “Sea Quest” для антикорозійної обробки води господарсько-питного водопостачання малоефективне (42,1%) та сприяє збільшенню вмісту феруму у питній воді за рахунок утворення розчинних комплексних сполук з іржею. Візуально і під мікроскопом на поверхні сталі Ст3 спостерігалась велика кількість дрібних виразок, вкритих продуктами корозії сірого забарвлення [25].

Для захисту водооборотних систем від корозії та солевідкладення науковці рекомендують застосовувати інгібітор КОРСОЛ-2, який пройшов дослідно-промислово перевірку у локальній водооборотній системі підприємства АТ “СКФ Україна” [26]. Для корозійних досліджень в систему закладали зразки із сталі 20, для визначення кількості солевідкладень – зразки із сталі Х18Н10Т. Інгібітор вводили в систему із розрахунку 100 мг/л. Встановлено, що за відсутності додаткового підживлення системи свіжою водою ефективність протикорозійного інгібіторного захисту становила 90-95% (експозиція 502 год). Підживлення системи вимагає додаткового введення інгібітору, оскільки в протилежному випадку ефективність захисту знижується на 30% [26].

В основних і допоміжних технологічних процесах харчових і переробних виробництв широко застосовуються різноманітні кислоти. Виробництво харчових продуктів пов’язане з процесами гідролізу і екстрагування. Найбільш ефективні інгібітори кислотної корозії, які випускаються промисловістю і мають практичне застосування, охарактеризовані нижче [2, 4]. В кислих середовищах широко використовують нетоксичні інгібітори корозії для захисту обладнання. До таких інгібіторів відносяться: ІФХІ – залишок при виробництві йодобілкового препарату “йодкі”, пеназолін, ПКУ-КМ, КПП-3, БА-6, ХОСП-10, КІ-1 [2, 4].

Нетоксичні інгібітори корозії доцільно застосовувати не лише в харчовій і переробній промисловості, але й у інших галузях промисловості для захисту металів і покращення стану навколишнього середовища.

На нагріваючих поверхнях накип розчиняється швидше, якщо застосовувати розчини з концентрацією хлоридної кислоти 5-10 %. Такі розчини застосовують з одночасним додаванням інгібіторів ПБ-5, ПБ- 6, або

диалкїлдіамонїйхлориду в кількості 0,5-1% мас. до маси розчину кислоти. Тодї очистку можна здїйснити за 3-5 годин. Пїсля промивання кислотою в апаратах кип'ятять слабкї розчини кальцинованої соди або тринатрїйфосфату [13].

В харчових виробництвах їнгїбітори застосовуються в основному для обробки нехарчових середовищ. У випадку кислих середовищ, наприклад, при промиваннї і очищеннї парових котлїв використовуються такї їнгїбітори, як катапїн, ПБ-5 з уротропїном (0,5%), концентрат низькомолекулярних кислот (оцтової, мурашиної, масляної), КНПК в поєднаннї з комплексом – трилоном Б, КПІ-3, ХОСП-10 “Унікол”, КС, ЧМ та їнші, за допомогою яких корозїя металїв сповільнюється в сотнї разїв. Зокрема для зниження корозїйної агресивностї миючих дезинфекуючих засобїв в розчин хлоридної кислоти вводять катапїн, нїтратної – гїдразин, сїрчаної – хїнолїн та тїодїглюколь. У випадку застосування миючих дезинфекуючих засобїв на лужнїй основї використовують силїкати натрїю [13].

1.5.2.3. Їнгїбіторний захист вїд корозїї теплоенергетичного устаткування

Економїчно важливї для теплоенергетичного устаткування харчових пїдприємств такї їнгїбітори, що є одночасно їнгїбіторами солевїдкладень і реагентами для видалення карбонатних шарїв з поверхонь теплообмїну. Таких їнгїбіторїв потребують паровї котли ДКВР, брагоперегоннї апарати, бродильнї та заторнї чани, сусловарочнї котли, паровї пїдїгрївачї типу ППНД для екстрагування фарбувальних розчинїв з оболонок винограду, розварювальники сировини для виробництва спирту, змїйовиковї та трубчастї теплообмїнники на пивоварних, спиртових, виноробних і цукрових заводах, пастеризацїйнї установкї та їнші теплоенергетичнї апарати пїд час експлуатацїї та їх очищення розчинами кислот [13].

В результатї утворення вїдкладень на внутрїшнїх поверхнях нагрївання парових котлїв, якї широко застосовуються у харчовїй та переробнїй промисловостї, знижується їхня продуктивнїсть, збїльшуються витрати палива, вїдбувається локальне перегрївання металу, що є причиною виникнення аварїйних ситуацїй. Тому важливе значення в харчовїй промисловостї має очищення апаратїв вїд накипу. Очищення теплообмїнного

устаткування від різноманітних відкладень проводять кислотними розчинами з добавками інгібіторів [13].

Накип на нагріваючих поверхнях розчиняється швидше, якщо застосовувати розчини з концентрацією хлоридної кислоти 5-10 %. Такі розчини застосовують з одночасним добавленням інгібіторів ПБ-5, ПБ-6, або диалкілдіамонійхлориду в кількості 0,5-1% мас. до маси розчину кислоти. Тоді очистку можна здійснити за 3-5 годин [13].

Розроблені інгібіторні композиції на основі водорозчинних фосфатів і органічних фосфонових кислот, які не містять токсичних хроматів. Ці інгібітори в ефективних концентраціях придатні для захисту сталі та деяких інших металів [13].

З використанням відходів миловарного і дріжджового виробництв синтезовані інгібітори корозії ГІК-2, ГІК-3, а також їх композиції з аніонною ПАР. Вивчено вплив інгібіторів на корозію сталі Ст3 у розчині хлоридної кислоти, ефективності дії інгібіторів досягається при концентрації 10-12 г/л [13].

1.5.2.4. Протикорозійний захист холодильного обладнання і комунікацій

На підприємствах харчової і переробної промисловості АПК для проведення технологічних процесів застосовують охолодження продуктів. Найбільш розповсюджений холодоносієм на підприємствах бродильної промисловості є вода. Раціонально застосовувати оборотну воду, охолоджену на градирнях. Вода легко транспортується, має високу теплоємність, великий коефіцієнт теплопередачі, доступна і має низьку вартість. Охолоджуючі низькотемпературні агенти (розчини солей, льодяна вода, аміак, хладон та фреон) застосовують тоді, коли неможливо отримати потрібну температуру при охолодженні водою. В бродильній промисловості теплообмінники застосовуються для регулювання зброджування, варіння суслу, стабілізації і освітлення вина, пастеризації вина і пива. Обладнання виготовляють з вуглецевих та легированих сталей, чавунів, міді, латуні, бронзи, алюмінію та неметалевих матеріалів [2, 4, 13].

Відстійні чани на пивзаводах це, найчастіше, циліндричні сталеві резервуари з розташованими всередині сталевими змійовиками, куди подають воду для охолодження сусла [4, 13].

Кожухотрубні теплообмінники найчастіше використовують для охолодження сусла, вина, конденсації водно-спиртових парів тощо. У багатьох випадках кожухи і труби, виготовляють із сталей Ст3 і 10. Аналогічне призначення мають і дефлегматори спиртових заводів. Їх трубчасті поверхні омиваються бражкою та холодною водою [2, 4, 13].

Змійовикові та пластинчасті теплообмінники використовують на заводах первинного виноробства і підприємствах бродильної промисловості. Підведення до них холодоносіїв здійснюється по трубах з вуглецевих сталей, які кородують і зменшують теплопередачу в апаратах [2, 4].

Охолоджуючі ропні системи в харчовій і переробній промисловості застосовуються там, де безпосереднє охолодження за допомогою холодильного агента небажане. Найбільш вживаними холодоносіями у цих випадках є розчини хлористого натрію (NaCl), хлористого кальцію (CaCl_2), хлористого магнію (MgCl_2), які забезпечують отримання низьких температур (до -50°C). Для досягнення більш низьких температур за проміжний холодоносіє можна взяти етиленгліколь, фреон, етиловий спирт, толуол, ізопропілбензол та інші речовини [2, 4, 13].

Для виготовлення трубопроводів аміачних та фреонових холодильних машин великої і середньої продуктивності, водяних і ропних трубопроводів застосовують безшовні труби із сталей марок В Ст3 сп 1, ВМ Ст3 сп 1, Ст3 та 20 [2, 4, 13].

Термін служби обладнання до появи наскрізних руйнувань під дією холодильної ропи коливається в межах 0,5-3 роки. Характерна нерівномірна корозія насосів, апаратури і трубопроводів, виготовлених з чавуну та вуглецевої сталі. Зменшити агресивність ропи можна за рахунок домішування до неї хромату натрію (Na_2CrO_4) з їдким натром (NaOH) до рН 8,5. Але хромат натрію негативно діє на шкіру. Інгібують ропні середовища також за допомогою фосфатів і поліфосфатів, карбонату і нітриту натрію, оксиду кальцію. Найбільш ефективними інгібіторами для ропних середовищ є хромати, які ще з 40-х років минулого століття застосовували для захисту ропних систем м'ясопереробних підприємств, але вони токсичні і екологічно небезпечні. Крім того недостатня кількість інгібітора, збільшення

кислотності або температури середовища може призвести до інтенсифікації корозійного руйнування металів. Фосфати ж менш ефективні. Вивчено захисну дію цукрату кальцію при корозії сталі Ст3 у 10-30%-вих розчинах холодоносіїв з хлористим кальцієм. При введенні 1% інгібітору в 30%-вий розчин CaCl_2 швидкість корозії деталей промислової установки зменшується майже в 5 разів [2, 4, 13].

Більшість холодильних машин середньої продуктивності і всі великі охолоджуються водою з артезіанських свердловин, річок, ставків, озер та міської водопровідної мережі. Для відведення 1 кВт енергії холодильного агента потрібно близько $0,1 \text{ м}^3/\text{год}$ води. Таким чином, витрати води для великих холодильників становлять десятки кубометрів за годину. А тому доцільно застосовувати системи зворотнього водопостачання, які для охолодження води включають форсуночні басейни, бризкальні, плівкові, крапельні та вентиляторні градирні, деталі яких потребують захисту від корозії за допомогою інгібіторів [2, 4].

Інгібітори корозії істотно впливають на окремі види корозійного і корозійно-механічного зношування насосів і компресорів. Загальний є результатом сукупного впливу тертя, вібрації, хімічної і електрохімічної корозії, втоми тощо. Інгібітори впливають на всі складові процесу. Інгібітори першого покоління (АКОР і КП) мають високу зольність, застосовуються у великих концентраціях, підсилюють корозію в кислих середовищах. Вони збільшують також фреттинг-корозію і корозійне розтріскування. Інгібітори другого покоління НГ-107М і ІГ-110М активні при більш низькій концентрації (3-5%), що зменшує корозійно-механічний знос, але вони мало впливають на корозійну втому, розтріскування, фреттинг-корозію, водневий знос. Інгібітори третього покоління захищають від корозії в нейтральних і кислих середовищах та знижують усі види корозійно-механічного зносу. Нова інгібіторна композиція на молібденовій основі Perfor Max 401 фірми «Drew Ameroid U.K., Ltd» ефективно запобігає корозії і утворенню відкладень у відкритих рециркуляційних водоохолоджувальних системах. Вона не містить фосфатів, хроматів і цинку, що робить її екологічно безпечною. Наявний у композиції ароматичний азол забезпечує протикорозійний захист сталі і мідних сплавів, а розпушуючі реагенти виключають утворення шлаків і накопичення солей жорсткості [7].

Вивчено фізико-хімічні і захисні властивості інгібіторів комплексної дії КППГ. Визначено оптимальне відсоткове співвідношення компонентів КППГ (1-10 катапіну, 20-60 поліпропиленгліколю, інше - вода). Встановлено, що КППГ ефективний для запобігання корозії та гідратуутворенню і солевідкладенню в агресивних середовищах при нормальній і підвищеній температурах [2, 4].

Оброблення охолоджувальної води поліфосфатом натрію (1-3 мг/л по PO^{3-}) призводить до здрібнювання, аморфізації оксидів заліза з утворенням шару гідрогелю $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Формування покриття такого типу вирівнює швидкість корозії по поверхні, збільшує термін служби водоводів, підвищує їхні експлуатаційні характеристики [2, 4, 13].

З випарника аміачної чи фреонової машини ропа насосом подається в охолоджувальні батареї, отримує тепло з навколишнього середовища і повертається назад. Ропні системи знайшли широке використання на промислових і торгових підприємствах – холодильниках, на фабриках по виробництву морозива, в фармацевтичній, мікробіологічній, бродильній, молочній, м'ясній, винній та інших галузях харчової та переробної промисловості, а також у вагонах-льодниках. Як інгібітори корозії для охолоджуючих роп інколи правлять фосфати, особливо в тих випадках, коли використання хроматів виключається. Силікати також застосовуються для інгібування охолоджуючих роп хлориду натрію, але вони можуть виявитися неефективними в ропях хлориду кальцію.

Для захисту сталей від корозії в ропних системах випробувані комбіновані інгібітори на основі окислювача (типу MoO_4^{2-}), етаноламіну і Na - солі гудрону нафтенної кислоти з загальною формулою R- COONa. Для інгібування сталей в ропі з рН 12,5-13,5 застосовують також суміш на основі літію молібденовокислого (Li_2MoO_4) і натрію молібденовокислого (Na_2MoO_4) [13].

Проте висота ціна протикорозійних інгібіторів та дефіцитність сировини для їх виробництва, високі вимоги до якості за токсикологічними показниками викликають необхідність залучення нових джерел, особливо доцільно і перспективно в даному відношенні – розширення асортименту інгібіторів корозії для харчової промисловості, розроблених на основі екологічно чистої сировини, продуктів переробки екологічно чистої,

природної, рослинної сировини. Це перспективний шлях, який і ліг в основу даної роботи.

1.5.2.5. Інгібітори на основі рослинної сировини

Інгібітори на основі рослинної сировини, розроблені і досліджені в останні роки на базі Дніпропетровської металургійної академії, Чернігівського національного технологічного університету, Національного технічного університету «Київського політехнічного інституту», Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України (м. Львів) та ін [19-22, 26].

Відомо, що сільськогосподарські культури – капуста, цибуля, гірчиця – містять сульфурвмісні алкалоїди з групи похідних тіооксазолу: гоїтрин, резеденін, 5,5-диметил-2-тіооксазол, що потенційно можуть бути інгібіторами корозії. Взаємодія інгібуючих добавок з поверхнею металу відбувається на реакційних центрах, де сконцентрована найбільша електронна густина – Оксиген, Сульфур, Нітроген алкалоїдів [27-29].

В наукових працях висвітлені особливості застосування в протикорозійному захисті сталей інгібіторів МГ-ЧДТУ та МГС (модифіковані відходи виробництва рослинної олії), розроблених на базі Чернігівського національного технологічного університету. Дані інгібітори – поверхнево-активні речовини (ПАР). Відмічено високу ефективність дії вказаних інгібіторів у нейтральному, лужному та кислому середовищах (93,0-99,8%), а також їх здатність зменшувати біологічне забруднення водного середовища водоростями, бактеріями і грибками. Визначено оптимальні величини захисних концентрацій інгібіторів для промислових агресивних середовищ на різних марках сталей (1,5 г/л для оборотних вод концерну стирол, м. Горлівка; 10 г/л для вод очисних споруд нафтовидобутку, м. Прилуки). При підвищенні температури від 293 К до 333 К захисна дія залишається високою (71,0-95,0%) в залежності від агресивності середовища [15].

Інгібітор ФЕС призначений для захисту маловуглецевих сталей у кислому та нейтральному середовищах, до складу якого входять солі жирних кислот, фосфоліпіди, амінокислоти, білки, смолисті речовини та природні барвники. З'ясовано, що найбільшу протикорозійну ефективність дії у складі

ФЕС мають фосфоліпиди. Технологія виробництва даного інгібітору передбачає поглиблену переробку відходів жиросімейного виробництва, що утворюються на стадії лужної рафінації. Спроби здешевити та спростити процес виготовлення спонукали фахівців більш ретельно проаналізувати структуру та склад фаз на цій стадії переробки. В результаті було створено новий інгібітор ФЕС-М на основі водної фази відходів олійного виробництва. Відмінність від інгібітора ФЕС – наявність у складі залишкових натрієвих лугів та натрій хлориду, що дозволило зменшити кількість технологічних операцій обробки відходів. Даний інгібітор дешевий у виробництві, екологічно безпечний у застосуванні, має широку сировинну базу і економічно вигідний за значних перепадів температури (ступінь захисту у нейтральному середовищі сягає 98,6%) [30-34, 35].

Дослідження впливу інгібіторів ФЕС, МГ-ЧДТУ-1 та МГС на малоциклову втому сталі 20 показали, що найбільше підвищення малоциклової витривалості сталі спостерігається в присутності інгібітору МГС (119%), достатньо високі показники мають також інгібітори ФЕС (82%) і МГ-ЧДТУ-1 (70%). Встановлено високу ефективність протикорозійного захисту у кислому середовищі інгібітора “Гетьман”, що є продуктом переробки жиромісних відходів рослинного походження ($Z=92,7\%$) [35, 36].

На основі відходів миловарного і дріжджового виробництв синтезовані інгібітори ГИК-2 і ГИК-3, а також їх композиції з аніонними ПАР. Уповільнення швидкості корозії сталі Ст3 (у 15-20 разів) у розчині хлоридної кислоти найбільш виражене при концентрації інгібіторів 10-12 г/л відповідно [2, 4].

Для зниження швидкості корозії металів у кислому середовищі запропоновано інгібітор ЕК (екстракт кукурудзи) – відходи виробництва патоки крохмалю. Однак, для більшості сталей він проявив низький захисний ефект (70-80%), для підвищення якого вводили добавку NaCl. Інгібітор ЕК-2 (2 кг ЕК + 2-3 кг NaCl на 1 м³ розчину кислоти) забезпечує високий захисний ефект для Ст3, Ст10, сталі 20, сталі 45, сталі 40Х при кімнатній і підвищеній температурах [2, 4].

У якості сировини для одержання амідів органічних кислот та імідазолінів, що відомі як інгібітори корозії металів у різних агресивних середовищах, був використаний віск і його фракції цукрової тростини.

Значну частку компонентного складу сирого воску становлять складні естери гліцерину і вищих карбонових кислот: жири (35-40%), складні естери карбонових кислот і моноспирти (30%) та вільні карбонові кислоти (19-25%). Сирий віск за допомогою розчинників розділяють на три фракції: жирову, яка складається переважно з гліцеридів пальмітинової, стеаринової, олеїнової і деяких інших кислот; твердий віск – переважно суміш складних естерів мірицилмілісату з неетерифікованими жирними кислотами, спиртами і альдегідами; смолу, яка містить кальцієві солі вищих жирних кислот, фосфати і деякі інші речовини. Насамперед, завдяки високому вмісту складних естерів і карбонових кислот віск цікавий як вихідна сировина для одержання амідів карбонових кислот і 2-алкілімідазолінів [2, 4].

Наведені відомості про використання відходів спиртової промисловості Куби із продуктів ферментативного бродіння меляси цукру з тростини – mosto, які здатні уповільнювати кислотну корозію сталі (у розчинах хлоридної і сульфатної кислот у 7-12 разів відповідно). Захисний ефект такого інгібітору помірний і мало змінюється в інтервалі температур 303-373 К. Зважаючи на це, основу модифікували добавками аніоноактивних ПАР (тіосечовина і NaI) з метою розробки комбінованих синергічних сумішей, які володіють високою ефективністю у широкому діапазоні температур [2, 4].

Ще одним напрямком розробок було використання продукту хімічної переробки бегасо-деревовидної волокнистої маси, який є залишком подрібнення і віджиму цукрової тростини – фурфуролу. Фурфурол, як і багато інших карбонільних сполук, слабкий інгібітор корозії, але може бути основою для синтезу органічних речовин різних класів, особливо катіон- і аміноактивних, які викликають інтерес у якості підсилювачів протикорозійної дії mosto. Наприклад, досліджені у якості інгібіторів корозії сталі і міді у водно-сольових середовищах речовини ряду карбокси- і нітропохідних фурфуролу. Найбільш ефективні нітрофуроати (натрію і амонію), які одночасно уповільнюють анодний процес, інтенсифікують катодний і забезпечують стійкий пасивний стан. Розроблені також інгібітори на відходах переробки цукрової тростини – суміші карбонових кислот з неорганічними пасиваторами (нітрит) [2].

Було представлено результати досліджень інгібуючих властивостей продуктів переробки Чорноморської водорості *Phyllophora nervosa* за

методом, розробленим у Фізико-хімічному інституті АН УРСР. Основну масу білкових речовин лужним гідролізом переводять у розчин, який нейтралізують і підкислюють хлоридною кислотою до рН 3-4. При цьому високомолекулярні білкові речовини випадають в осад, а низькомолекулярна кислоторозчинна фракція залишається у розчині. Після нейтралізації і упарювання розчину одержують продукт із наступним складом (у розрахунку на суху речовину): білкові речовини – 32-36%, вуглеводи – 5-6,2%, NaCl – 59-61%. Продукт має назву ІФХІ, пропонується для процесу травлення маловуглецевої сталі при температурі до 368 К і не поступається за ефективністю інгібіторам марок ХОСП-10, С-5, ПКУ. Інгібітор знижує швидкість корозії і у нейтральних середовищах, але із зростанням концентрації і температури ефективність його зменшується [2].

Авторами досліджено інгібування середовищ харчових виробництв нетоксичними інгібіторами – декстрином, желатином, відходами пивоварного виробництва (білковий відстій, пивна дробина, пивні дріжджі). Білковий відстій (розмір частинок 0,1-10 мкм), який утворюється при охолодженні пивного сусла у відстійних чанах, містить до 20% сухої речовини. Вихід білкового відстою у пресованому вигляді складає 35 кг на 10 м³ пива. Пивна (солодова) дробина, яка утворюється при варці і фільтруванні пивного сусла, містить до 12% сухої речовини. Хімічний склад її залежить від сорту ячменю і може містити: білки – 22,5%, сира клітковина – 17,5%, геміцелюлоза – 33,5% , зола – 5,5%, лігнін – 10,5%, крохмаль – 2,8% [2].

Ще один напрямок дослідження – використання даних нетоксичних відходів пивоварного виробництва у якості інгібіторів корозії обладнання у харчовій промисловості. При корозії сталі Ст3 високий ступінь захисту забезпечують: у питній воді – 0,2% білкового відстою, 0,2 і 0,4% желатину; у 2%-ній цитриновій кислоті – 0,3% пивної дробини і 0,4% декстрину; у 5% NaCl – 0,3% декстрину, 0,2% желатину, 0,5% пивної дробини або білкового відстою. У 5% КОН – 0,4% пивної дробини, 0,1% декстрину, 0,2% желатину або білкового відстою. У 5%-х H₂SO₄, HCl і HNO₃, молочній кислоті захисний ефект зазначених інгібіторів незначний [2, 4].

З'ясовано, що найбільш ефективними композиціями при захисті сталі Ст3 у питній воді є ІК-1 (0,2% білкового відстою + 0,2% NaOH) і ІК-2 (0,1% пивної дробини + NaOH). Досліджено також інгібітор корозії ІК-3 на основі

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ і білкового відстою з синергічною дією компонентів суміші (0,13% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 0,2% білкового відстою) – забезпечує у питній воді при 293 К ступінь захисту сталі Ст3 99,1%, не утворює осаду і більш стабільний у порівнянні з окремо взятими компонентами. Ці інгібітори діють за змішаним механізмом, утворюють фазові захисні плівки як на анодних, так і катодних ділянках поверхні сталі [2, 4].

Описано особливості біологічного інгібітору корозії (БІГК) вуглецевих сталей у питній воді. У складі БІГК містяться мікроорганізми *Saccharomyces Caresbergensis* Hansen та активувальний компонент із витяжки солодових паростків. Обидва компоненти БІГК є відходами пивоваріння. Дослідженнями встановлено, що ступінь захисту БІГК більше залежить від концентрації мікроорганізмів, ніж від концентрації активувальної добавки (АД). Оптимальна рецептура БІГК, % мас.: мікроорганізми – 0,236; АД – 4,081, за якої забезпечується ступінь захисту сталі у питній воді 94,3 %. Підвищення захисної дії пояснюється синергізмом композиції, що обумовлений дією ферменту α -амілази солодових паростків, який розщеплює вуглеводи до моносахарів, що в свою чергу є поживним середовищем для розвитку мікроорганізмів. При цьому кисень середовища поглинається в процесі дихання мікроорганізмів, знижуючи його агресивність за рахунок деаерації [2, 4].

Аналіз науково-технічної літератури свідчить про те, що на сьогодні в практиці протикорозійного захисту спостерігається пошук серед сировини біологічного походження рослин, які потенційно можливі для застосування у виробництві летких інгібіторів. У даному напрямку відоме використання шишок хмелю, вичавок насіння ріпаку, кісточок винограду, шкаралупи волоського горіха, хвої ялини, трави полину, насіння кропу. Отримані результати свідчать про те, що запропоновані композиції летких інгібіторів корозії на основі екстрактів рослинної сировини при їх нанесенні з парової фази мають вищі захисні властивості у порівнянні із стандартним летким інгібітором НДА. Необхідно зазначити, що до основних класів органічних сполук наявних у рослинних екстрактах (зокрема кісточкових відходах винограду, персика), відносяться аліфатичні жирні кислоти, альдегіди, алкілбензоли, сірковмісні сполуки та широкий спектр похідних гваяколу,

пірокатехіну і фенолів. Більшість із зазначених сполук мають чітко виражені протикорозійні властивості [18].

Також наведено дані про використання порошкового перетворювача іржі, який розроблений на відходах кісточок персику. Водний екстракт амонізованих кісточок персику має протикорозійні властивості за рахунок утворення захисної плівки хелатних сполук на поверхні металу. Застосування модифікованих персикових кісточок дозволяє значно покращити захисні властивості лакофарбового покриття, яке можна наносити і на іржаву поверхню металу [37].

Подальші дослідження дозволили сформулювати основні положення механізму дії порошкового перетворювача іржі у системі лакофарбового покриття. Новий, удосконалений пігмент під назвою “Мультикор-1” ефективний при застосуванні у традиційних лакофарбових покриттях. Розроблені суміші пігменту з цинку боратом або фосфатом, алюмінію гідроксидом не поступаються за інгібувальними властивостями цинку тетраоксихромату і плюмбуму хромату.

Авторами розроблено новий екологічно безпечний і дешевий засіб тимчасового протикорозійного захисту на основі відходів рослинного походження, що забезпечує захист металопродукату протягом 3-х місяців. Основним компонентом композиції є відходи, які мають складний хімічний склад, досліджений за допомогою рідинної хроматографії, екстракції, інфрачервоної і атомно-емісійної спектроскопії та методу мас-спектральної термодесорбції. Встановлено, що основну частину вихідної сировини складають жирні кислоти (41,8-42,9%), з них: стеаринової (12,4%), пальмітинової (17,6%) і пропіонової (13,9%). Також присутні мила (5,3-5,6%) і фосфатиди (0,25%). На думку авторів найбільший внесок у протикорозійну дію здійснюють жирні кислоти і їх солі. Механізм протикорозійної дії засобу тимчасового протикорозійного захисту у нейтральних розчинах полягає у гальмуванні електрохімічних реакцій корозії з перевагою анодного контролю за рахунок утворення захисної плівки [16].

У продовження цих досліджень на базі Національної металургійної академії України розроблена серія інгібіторів для тимчасового протикорозійного захисту металів під умовною назвою ІПЗ. Суттєвою перевагою цих інгібіторів є те, що однаковий захисний ефект по відношенню

до натрій нітриту (який у концентрації 50 г/л використовується трубними заводами для пасивації металопродукату) досягнуто за меншої концентрації реагенту (у 1,7 разів), а також те, що композиція виробляється на основі екологічно чистої сировини, запаси якої щорічно поновлюються.

Відомо, що у 3% NaCl ступінь захисту сталі більш, ніж 60% забезпечують часник, морква, картопля; в 2н H_2SO_4 і HCl – часник, чорний перець, соєві боби; алюмінію в HCl – чорний перець.

Розроблені та досліджені інгібовані модифікатори іржі на основі відходів крохмальопатокових, пивобезалкогольних та інших виробництв: МІГ-1 і МІГ-5.

За основу для даних модифікаторів іржі взяли серійний модифікатор МІ№3 і білковий модифікатор іржі, який містить 59,5-64,5% мас. білкового відстою. Відстій включає 10-16% хмельових смол, які багаті на тоніни, що здатні активно взаємодіяти з металом і утворювати щільні захисні плівки. Нові модифікатори іржі мають такий склад, % мас: МІГ-1 (МІ №3 – 90 і $CaO \cdot SiO_2$ – 10); МІГ-2 (40%-ва H_3PO_4 – 90 і ZnO – 10); МІГ-3 (40% H_3PO_4 – 90 і порошкоподібні відходи цинку – 10); МІГ-4 (40%-ва H_3PO_4 і комплексонат цинку – 5); МІГ-5 (білковий модифікатор – 95 і сульфат нікелю – 5).

Ряд робіт присвячено дослідженню інгібуючих властивостей рослинних олій. Встановлено, що сульфатована касторова олія (СКМ-1) – інгібітор переважно анодної дії, володіє високою ефективністю протикорозійної дії в кислому та нейтральному середовищах [39].

Відома методика отримання екстрактів із дубової стружки та кори. За гравіметричними дослідженнями встановлено, що ефективність захисту сталі 20 у воді екстрактом дубової стружки та інгібіторами на його основі зростає зі збільшенням часу експозиції. При збільшенні часу витримки зразків в інгібованому розчині з 6 до 168 годин ступінь захисту зростає майже в 2 рази і становить 72%. Електрохімічними дослідженнями показано, що захисна дія екстрактів та інгібіторів на їх основі полягає у формуванні на поверхні сталі хемосорбційної плівки, що забезпечує гальмування обох електродних реакцій [40].

В останні роки розроблено також інгібітор корозії маловуглецевих сталей у кислому середовищі на основі зерен чорного перцю. За

гравіметричними дослідженнями протикорозійної ефективності інгібітору на сталі Ст3 в 10% розчині хлоридної кислоти встановлено, що максимальний ступінь захисту становить 98% в інтервалі температур 293-308 К. Поляризаційні виміри показали, що інгібітор мішаного типу з переважним гальмуванням анодної реакції. Основною діючою речовиною інгібітору є алкалоїд піперін [16].

Досліджено протикорозійну активність інгібітору на основі ефірної олії насіння фенхелю звичайного на сталі 20 в 1 М НСІ (Z_m – 99,2%). За допомогою хроматомас-спектрометрії визначено склад активних компонентів інгібітору – монотерпени, а саме: d, α -лімонен (20,8%), β -пінен (17,8%), мірцен (15%), фенхон (12,5%) [17].

Запропоновано інгібітори на основі екстрактів з листків (GLE) та насіння (GSE) хлопчатника звичайного родини. Мальвові для захисту алюмінію та його сплавів в агресивних робочих середовищах. Гравіметричні дослідження показали високу ефективність протикорозійної дії в 2М розчині натрій гідроксиду, а саме: GLE – 97,0%, GSE – 94,0%.

Відмічена висока протикорозійна активність водно-спиртового екстракту індійського мигдалю на сталі Ст3 у 1М H_2SO_4 (Z_m – 96,8%). Активні компоненти інгібітору – флавоноїди, алкалоїди, терпени [17].

Авторами досліджено протикорозійну активність екстракту плодів мангостану, дерево родини Клузієві, на сталі Ст3 в 1 М НСІ (Z_m – 97,3%). За поляризаційними вимірами встановлено, що інгібітор катодного типу. Діючі речовини – кантони [17].

Досліджено інгібуючі властивості екстракту із листя розмарину лікарського на Al-Mg сталях (ступінь захисту у 3% NaCl при температурі 298 К складає 96,8%) та на сталі 38 у 0,5 М H_2SO_4 (Z_m – 88,8%) [17].

Виявлені інгібуючі властивості екстракту банану райського на маловуглецевих сталях у 0,5 М H_2SO_4 . За гравіметричними дослідженнями (експозиція 4 години, температура 298 К) встановлено, що зі зростанням концентрації екстракту в агресивному середовищі від 1 до 3 г/л ступінь захисту збільшується від 61,5 до 82,7 %. Поляризаційні виміри показали, що інгібітор мішаного типу – відбувається гальмування катодного і анодного процесів. Передбачається, що взаємодія інгібітору з поверхнею сталі відбувається за рахунок адсорбції, яка описується ізотермою Ленгмюра [17].

Також була досліджена протикорозійна активність ефірної олії евкалипту кулястого на сталі 38 у 0,5 М H_2SO_4 . Оптимальна концентрація інгібітору – 6 г/л (Z_m – 75,8%). Гравіметричні дослідження показали, що з підвищенням температури від 298 до 328 К ступінь захисту знижується в 1,65 рази і становить 46%.

Виявлена висока ефективність інгібуючої дії екстракту із листя азадірахти індійської, родина Мелієві, на маловуглецевих сталях в кислому середовищі. Проведені гравіметричні дослідження в 1М HCl (Z_m – 88,8%) та 1М H_2SO_4 (Z_m – 92,7%) [17].

Ряд робіт присвячено дослідженню інгібуючих властивостей екстракту гранату звичайного на маловуглецевих сталях та латуні в 1н HCl . Встановлено, що інгібітор мішаного типу з переважним гальмуванням анодного процесу, володіє високою ефективністю протикорозійної дії в кислому середовищі (Z_m – 88,8-98,9%) [16].

З'ясовано, що екстракт делоніксу королівського є ефективним інгібітором корозії алюмінію в кислому середовищі (K_m в 1н HCl сповільнюється в 40 разів). Натомість екстракт спіруліни забезпечує високий ступінь захисту маловуглецевих сталей у кислому та нейтральному середовищах [17].

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.. Промислові інгібітори - це переважно синтетичні органічні сполуки. Їх застосування призводить до забруднення навколишнього середовища, вимагає підвищеної техніки безпеки при використанні. Актуальним напрямком у забезпеченні надійності та довговічності металофонду та економії матеріальних ресурсів є розроблення екологічно безпечних інгібуючих композицій на основі продуктів рослинного походження з високою ефективністю протикорозійної дії. Рослинні інгібітори можуть скласти успішну конкуренцію традиційним синтетичним інгібіторам, зокрема для харчових галузей промисловості, особливістю яких є дотримання санітарно-гігієнічних вимог.

В даному напрямку працюють зарубіжні вчені – F. Zucchi, I. Omar, P.B. Raja, R.M. Saleh та науковці української і російської шкіл корозіоністів: О.Е. Чигиринець, О.І. Сиза, О.О. Корольов, О.М. Савченко, Г.М. Никифорчин, З.В. Слободян, С.Ю. Липатов, Г.Ю. Гальченко, В.Ю. Сухенко, Ю.Г. Сухенко, Г.П. Тищенко, Н.І. Подобаєв, А.С. Шакіров та інш.

Розроблені в останні роки інгібітори на основі сировини рослинного походження є ефективними у протикорозійному захисті металів і безпечними з екологічної точки зору, але кожен з них має певні недоліки. Наприклад, для виробництва інгібітора МГ-ЧДТУ (на основі модифікованої гірчичної олії) використовується концентрована сульфатна кислота, інгібітор ФЕС (на основі відходів жиросировинного виробництва) характеризується коротким терміном зберігання та незадовільними органолептичними показниками (різкий та стійкий запах), інгібітори на основі кісточкових відходів плодово-ягідних культур мають обмежену сферу використання.

1.6. Висновки по розділу 1

Технологічні середовища харчових виробництв досить різноманітні та корозійно-агресивні. У харчових виробництвах застосовуються у якості конструкційного матеріалу вуглецеві сталі для монтажу як окремих деталей, так і апаратів в цілому, а для виготовлення обладнання, яке контактує з продуктами традиційно використовують корозійностійкі леговані сталі 20Х13, 30Х13, 08Х17Т, 12Х18Н9, 12Х18Н10, 12Х18Н10Т. Нержавіючі сталі і деякі кольорові метали є корозійно стійкими в умовах контакту з харчовими продуктами. Однак, заміна, наприклад, вуглецевої сталі на нержавіючу часом цілком не вирішує корозійної проблеми, тому що істотним недоліком нержавіючих сталей є схильність до локальних видів корозії: пітінгової та міжкристалітної. Тому наукове обґрунтування та систематична боротьба з корозією і захист від неї набувають першочергового значення.

Найбільш поширеним методом протикорозійного захисту апаратів та комунікацій харчових виробництв, що виготовлені із вуглецевих сталей, зокрема сталі 20 та сталі СтЗ, є нанесення захисних покриттів та використання інгібіторів корозії.

Аналіз стану наукової проблеми підвищення стійкості вуглецевих сталей в агресивних середовищах харчових виробництв показав, що в Україні наукові розробки і виробництво екологічно безпечних інгібіторів корозії металів для вуглецевих і нержавіючих сталей з ефектом післядії розвинуті досить слабо.

На підприємствах харчової промисловості України інгібітори, які використовуються при промивці та дезинфекції технологічного обладнання, наприклад, ПБ-5, ХОСП-10 «Унікол», катапін, характеризуються нестабільністю складу сировини для їх виробництва; токсичністю; технологічними ускладненнями при експлуатації. Запропоновані в останні роки інгібітори на основі сировини рослинного походження безпечні з екологічної точки зору, але кожен з них має певні недоліки.

Тому важливою актуальною задачею сьогодення є створення недорогих, екологічно безпечних як на стадії виробництва, так і застосування, ефективних інгібіторів, що відповідають санітарно-гігієнічним вимогам щодо протикорозійного захисту обладнання харчових виробництв. При цьому, серед перспективної для протикорозійного захисту рослинної сировини, важливе місце займають продукти сільського господарства – рослинні відходи харчових виробництв.

У зв'язку з цим мета роботи полягала у розробленні та встановленні механізму дії екологічно безпечних інгібіторів корозії на основі рослинної сировини України для захисту обладнання харчових підприємств.

Для вирішення цієї мети були поставлені такі задачі:

- розробити простий та екологічно безпечний метод одержання інгібіторів на основі рослинної сировини – зерен винограду;
- визначити склад діючих речовин інгібітору.

РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Об'єкти дослідження

2.1.1. Вибір матеріалів для створення екологічно безпечних інгібіторів

За висновком отриманого результату літературного пошуку з наукових джерел, представленого в першому розділі, встановлено, що з огляду на вимоги до надійності технологічного обладнання харчових виробництв, які зумовлені санітарно-гігієнічними та екологічними нормами, запровадження новітніх технологій в протикорозійному захисті апаратів і комунікацій харчової промисловості залишається в центрі уваги виробничої практики. Гостро стоїть питання вибору сировини для виготовлення нових інгібіторів, які повинні успішно конкурувати з традиційними інгібіторами і сприяти вирішенню економічних, екологічних і технічних потреб різних напрямків харчової галузі.

Актуальними сьогодні є мало- та безвідходні технології виробництва харчових продуктів, які б забезпечували повне та раціональне використання всіх можливих видів відходів харчових переробних підприємств.

Першочерговим завданням у забезпеченні продуктивності переробних галузей є використання вторинних ресурсів. Дана проблема розглядається з двох сторін: перша – максимально знизити негативний вплив на навколишнє середовище з екологічної точки зору, друга – отримати нові види сировини для виготовлення інгібіторів корозії [11].

Увага до продуктів переробки виноградарства викликана феноменом виноградної рослини, яка у своєму складі містить величезну кількість хімічних елементів. Хімічний склад винограду змінюється від співвідношення різних частин грона і ягоди, що, в свою чергу, відрізняються залежно від сорту винограду, ступеня його зрілості, абіотичних особливостей регіону вирощування [11].

Щорічний обсяг вирощування винограду в Україні перевищує 1 млн. т, переважно його використовують на виробництво вина, значно менше – соку.

Під час промислової переробки винограду на виноробних підприємствах утворюється вторинна сировина, до якої відносяться виноградний жмих, дріжджовий осад, винний камінь, коньячна барда, гущовий осад, клейовий осад, осад берлінської лазурі. З цих видів сировини найбільше значення має виноградний жмих, до складу якого входить велика кількість біологічно активних сполук [11].

Останніми роками спостерігається тенденція збільшення обсягів вирощування винограду, тобто потенційні об'єми виноградного жмиху дозволяють класифікувати його як промислову сировину. Його кількість складає від 30 до 40% основного обсягу виробництва [11].

Завдяки високому вмісту біологічно цінних компонентів, таких як харчові волокна, поліфеноли, вітаміни, мікро- та макроелементи, жмих є перспективною харчовою сировиною місцевого походження, крім того, він має низьку вартість. Незважаючи на високий біологічно активний потенціал та значний природний ресурс, на території України виноградний жмих використовують неповно. Більша його частина вивозиться на поля, як добриво, частину використовують на корм тваринам і лише незначна кількість застосовується у виробництві харчових продуктів. Цікавість до жмиху винограду, як вторинного виду сировини, в сучасних умовах зумовлена насамперед тим, що його хімічний склад містить комплекси біологічно активних сполук, якісний склад і кількісний вміст яких надає можливість використовувати їх як основу для виробництва інгібіторів корозії.

Особливу цінність серед складових виноградного жмиху мають виноградні кісточки. На сьогоднішній день науковці активно працюють над розробкою обладнання і технологій відділення шкірочок від кісточок та подальшою переробкою останніх. Велика увага приділяється процесам сушіння подрібнених кісточок з метою максимального збереження цінних речовин, що входять до їх складу.

Цінним компонентом кісточок винограду вважаються білкові речовини, що містять незамінні і замінні амінокислоти ізолейцин, лізин, лейцин, валін, метіонін, гістидин, фенілалін. Поліфенольні речовини (до

8,0%) представлені низько- і високомолекулярними сполуками, основними з яких є таніни (до 7,0%) і лігніни (до 28,0%). Дубильні речовини включають катехин, галокатехін, епікатехінгалат, епікатехін, катехінгалат тощо. Тому можливо розглянути використання екстракту виноградної кісточки в якості інгібітора корозії технологічного обладнання харчової промисловості.

Аналіз ринку продуктів переробки виноградних вичавків в Україні свідчить, що основні постачальники сировини для виробництва порошку – виноробні підприємства, розміщені на Одещині, у Херсонській, Миколаївській та Запорізькій областях. Підприємства, що переробляють виноградні вичавки, знаходяться в Одеській, Київській, Харківській, Вінницькій, Житомирській областях.

Щодо технології виготовлення порошку виноградних кісточок то спочатку відбувається розділення жмиху на шкірочки, гребені та кісточки за допомогою вібраційного сепаратора за рахунок їх різної питомої ваги, щільності та розмірів. Далі кісточки подаються на сушіння, що відбувається у два етапи в барабанних сушарках за щадних умов. Температура сушіння становить не вище ніж 60°C. Такі режими термообробки дозволяють зберегти максимальну кількість поліфенольних сполук, що володіють потужними антиоксидантними властивостями, та інших біологічно активних речовин. Для отримання порошку висушені виноградні кісточки, відокремлені із виноградних вичавків, подрібнюють на млинах до тонкодисперсного стану (розмір часток становить 20-25 мкм). Такий порошок містить 17...19% жиру та має назву – порошок з виноградних кісточок [11].

Таким чином, порошок виноградних кісточок є недорогою і перспективною вітчизняною сировиною, яка, з одного боку, може використовуватись в якості харчових добавок а з іншого боку як сировина дня інгібування корозії за рахунок свого складу.

2.1.2 Формування заданих технологічних властивостей рослинної сировини

Надзвичайно важливим є встановлення раціональних способів підготовки фітосировини до виробництва інгібіторів, обґрунтування параметрів їх переробки для формування технологічних властивостей фітосировини з урахуванням вимог та умов роботи харчових підприємств.

Технологія виробництва фітосировини включає вирощування, збирання, первинну обробку, зберігання та вторинну обробку. Післязбиральна обробка включає миття, санітарну обробку та висушування. Сушку називають найбільш простим і економічним методом консервування сировини, засобом припинення біохімічних процесів, зниження активності ферментів, покращання мікробіологічних показників, що забезпечує збереження фізіологічної та технологічної цінності. Вторинна переробка може включати подрібнення, просіювання, зволоження, гранулювання, сушку, екстрагування, що в комплексі забезпечує отримання фітосировини з заданими показниками якості. Найбільш поширені напрямки і способи використання фітосировини в харчовій промисловості (рисунок 1.1) - це у вигляді порошків, дифузійного соку, пюре, паст та екстрактів.

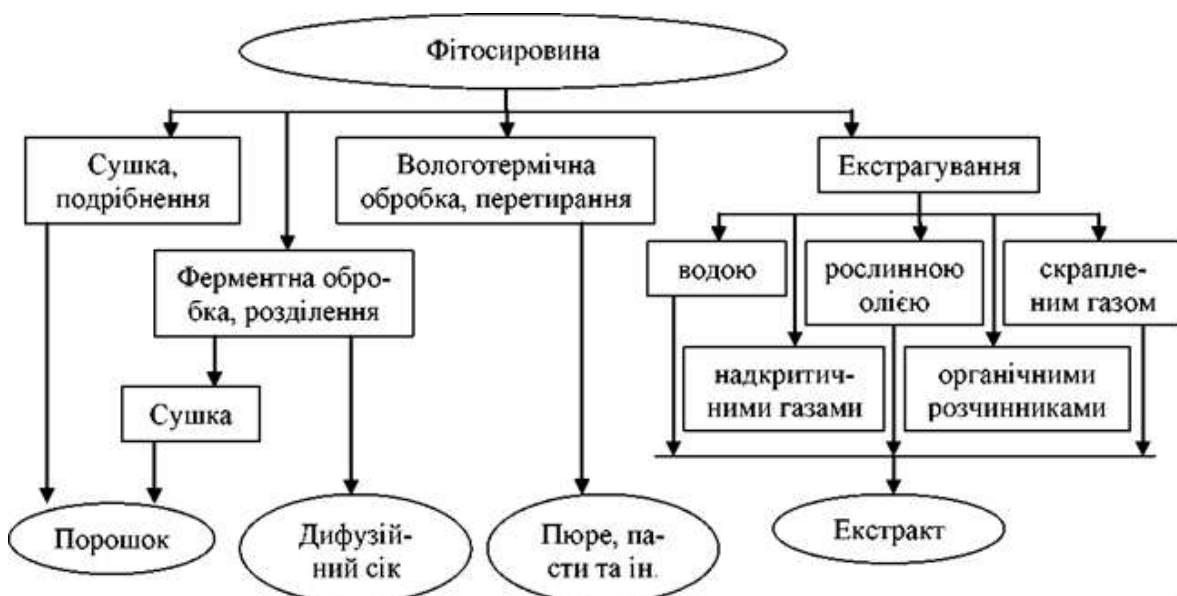


Рис. 1.1. Найбільш поширені напрямки і способи використання фітосировини в харчовій промисловості

В останні роки у зв'язку з впровадженням безвідходних технологій і комплексної переробки сільськогосподарської продукції широкий розвиток отримало виробництво порошкоподібних напівфабрикатів. Харчові порошки вигідно відрізняються простотою виробництва, однак основною проблемою є досягнення необхідного розміру частинок на дробарках і млинах харчових підприємств. Дисперсність і структурно-механічні властивості визначають умови зберігання, транспортування, дозування і змішування фітопорошків, а також фізико-хімічні і органолептичні властивості готових виробів з їх використанням.

Одним із основних способів переробки рослинної сировини, вилучення окремих або комплексу діючих речовин, видалення небажаних фракцій є екстрагування. Найбільш давнім і простим методом є мацерація, в процесі якої подрібнений матеріал поміщається в ємність і заливається розчинником екстрагентом. Мацерація проста у виконанні, не вимагає дорогого устаткування, однак процес є тривалим за часом, діючі речовини вилучаються не повністю. Метод характеризується трудомісткістю, втратами при дифузії і випаровуванні екстрагента, труднощами при перемішуванні

Інший добре відомий метод - перколяція, яка є безперервною фільтрацією матеріалу екстрагентом, в результаті якої відбувається проціджування екстрагента крізь шар сировини. Ефективним є метод Сокслета, який перевищує по продукти вності інші традиційні методи екстрагування, за винятком вилучення термолабільних сполук. До переваг традиційного Сокслет-екстрагування відносяться багаторазовий контакт свіжого розчинника з твердою матрицею сировини, підтримка відносно високої температури екстрагування, відсутність фільтрації. Головними недоліками є тривалий час екстрагування, велика кількість розчинника, відсутність перемішування для прискорення процесу, можливість термічного руйнування цільових компонентів, складність реалізації на харчових підприємствах.

На швидкість екстракції впливають як розмір часток сировини, так і параметри капілярно-пористої структури сировини. Швидкість проникнення

рідини у пористу частку сировини залежить від температури і рН середовища, тривалості контакту сировини з рідиною, різниці осмотичного тиску клітинного соку і тургорного (гідростатичного) тиску в клітині, розміру частинок і йор.

З факторів, що піддаються регулюванню, основними є: вид екстрагенту, ступінь подрібнення сировини, різниця концентрації, температура, тривалість екстрагування, гідродинамічні умови і т. п. Однак, при екстрагуванні необхідно приймати до уваги можливість руйнації БАР під впливом високих температур та тривалій обробці.

При виборі екстрагентів керуються низкою загальних правил. Прийнято, що застосовуваний екстрагент повинен володіти наступними властивостями:

- вибірковість - максимально вилучати діючі речовини із сировини і мінімально - баластні;
- змочуваність - екстрагент повинен добре змочувати рослинний матеріал з тим, щоб він міг вільно проникати через клітинні стінки;
- зручність (з точки зору техніки безпеки);
- дешевизна і доступність для виробництва з економічної точки зору.

В якості розчинника можна використовувати воду, водно-спиртові розчини різної концентрації (від 20 до 96 % спирту) або органічні розчинники: спирти, вуглеводи, ацетон і т. д.

При екстракції водою або міцним водно-спиртовим розчином (20 % спирту) в розчин переводять речовини, що формують смакову і ароматичну основу екстрактів: моно-, дисахариди, барвники, дубильні, пектинові, мінеральні речовини, органічні, водорозчинні кислоти та ін. При використанні в якості екстрагента міцних водно-спиртових екстрактів (60-90 % спирту) в екстракти переходять: частина речовин, що екстрагуються водою, а також смоли, віск, масла, терпени, феноли, ароматичні речовини та ін. Використання органічних розчинників (гексану, ефіру, хлороформу, бензолу) дозволяє вилучати алкалоїди, феноли, жирні кислоти, ароматичні

вуглеводні, ефірні олії. Однак такі екстрагенти токсичні, що викликає необхідність їх видалення, особливо якщо кінцевий продукт використовується в харчовій промисловості.

Тому ефективним екстрагентом для харчових виробництв є водно-спиртовий розчин, який характеризується рядом переваг: добре проникає крізь кліткові стінки рослинної сировини, є універсальним розчинником, вилучає широкий перелік біологічно активних речовин (полісахариди, органічні кислоти, антиоксиданти, деякі вітаміни і мікроелементи).

2.1.3. Характеристика сталей що досліджуються

Незважаючи на велике значення у техніці сплавів на основі алюмінію, магнію, міді, нікелю, а в останній час також титану, цирконію і ряду інших, найбільш широке застосування мають вуглецеві сталі. Вони призначені для виготовлення резервуарів (котлів, чанів, залізодорожніх цистерн), реакторів, фільтрів, холодильників, теплообмінників, трубопроводів, деталей, що працюють на стирання, важелів, гаків, вкладишів, болтів, стяжок та ін. Дані металоконструкції часто експлуатуються в агресивних середовищах і потребують ефективного протикорозійного захисту.

Незважаючи на широкий асортимент нержавіючих сталей, які переважно застосовуються для виготовлення обладнання харчових виробництв, що безпосередньо контактує з робочим харчовим середовищем, вуглецеві сталі також використовують у якості конструкційного матеріалу для монтажу як окремих деталей устаткування, так і апаратів в цілому. Вуглецеві сталі в агресивних технологічних середовищах харчових виробництв мають значно меншу корозійну стійкість в порівнянні з нержавіючими, тому потребують ефективного протикорозійного захисту.

Для вирішення поставлених у роботі задач були обрані сталі:

1) Ст3 – виготовляють корпуси та лопаті дифузійних апаратів, рамки і сітки дискових фільтрів, трубопроводи подачі дифузійного соку та сиропу, дно та стінки чанів для замочки зерна, внутрішню поверхню корпусів машин

для миття склотари, трубопроводи подачі спирту, змішувачі меляси, збірники сирого і очищеного розсолів, трубопроводи солезбірників, тощо.

Ст 3 використовується для виготовлення наступних деталей обладнання: у виробництві цукру та кондитерських виробів (корпуси та лопаті дифузійних апаратів, рамки і сітки дискових фільтрів, трубопроводи подачі дифузійного соку та сиропу); у виробництві безалкогольних напоїв (дно та стінки чанів для замочки зерна, внутрішня поверхня корпусів машин для миття склотари, турнікетна частина розливного автомату); у виробництві пива (корпуси збірників сусла, перфоровані циліндри та корпуси бродильних апаратів, корпуси ємностей для зберігання виноматеріалів); у виробництві спирту та лікєро-горілочаних виробів (корпуси бродильних чанів, резервуари для зберігання спирту, сортувальний та напірний чани, трубопроводи подачі спирту, змішувачі меляси, збірник барометричної води, оцукрювач-змішувач, камера випарювального апарату, витримувач-парогенератор); у виробництві солі (мішалка, скребок, корпус випарювального апарату; збірник сирого і очищеного розсолів, трубопроводи солезбірника, корпус сушильного барабану). За даними А.В. Авдєєвої за умови контакту сталі Ст3 з томат-пастою, вміст Феруму в середовищі зростає в 2,5 рази, а в пивоварному і спиртовому виробництвах дана сталь піддається рівномірному корозійному руйнуванню та значному корозійно-механічному зношуванню, погіршуючи якість продуктів (зміна кольору, запаху, присмаку). При виборі матеріалів для виготовлення обладнання патокового і глюкозного виробництв необхідно враховувати, що до складу їх сиропів входять такі агресивні компоненти, як сіль і вільна кислота, тому виготовлення устаткування з чорних металів в даному випадку недоцільне, адже вміст заліза в глюкозі не має перевищувати 0,002% [2].

2) 12X17 (AISI 430) – застосовується переважно у відпаленому стані та знаходить широке й варіативне використання у харчовій галузі. З неї виготовляють елементи обладнання для переробки сировини та виробництва продуктів харчування та напівфабрикатів, спиртних та безалкогольних напоїв, що контактують з дріжджами, опарою, розчинами кислот та солей.

12X17 також підходить для створення побутового та кухонного начиння, промислових теплообмінних апаратів, абсорбційних колон, труб для хіміко-технологічного та фармацевтичного виробництва. З неї також виготовляють елементи кріплення і деталі судин, що працюють під тиском. Але за всіх переваг використання цієї марки сталі для зварних виробів і сильно навантажених металоконструкцій не рекомендується.

3) 08X18H10 (AISI 304) - хімічний склад та властивості роблять її найбільш придатною для застосування в харчовій промисловості. Нержавіючої сталі є нейтральними до молока, пива, соків, вина. Вона легко піддається зварюванню, показує високі характеристики корозійної стійкості в агресивних середовищах. З металу виготовляють електроди свічок запалювання, елементи вихлопних систем, трубопроводи та відводи, теплообмінники та частини пічної арматури, ємності для транспортування хімічно активних речовин і інші елементи конструкцій, які розраховані на експлуатацію в агресивних середовищах при температурі до +600 градусів. Її також часто вибирають для хімічної, фармацевтичної, нафтової і текстильної промисловості.

Сталь 08X18H10 - жароміцний нержавіючий сплав з підвищеною стійкістю до різних типів корозії. Оптимальне поєднання між якістю, доступною вартістю і високими експлуатаційними показниками зробили нержавійку 08X18H10 дуже популярною і затребуваною там, де від деталей і обладнання потрібно стабільне збереження основних характеристик при роботі під навантаженням у високотемпературних середовищах. Завдяки високій жароміцності і корозійної стійкості, нержавіючий сплав 08X18H10 знайшов широке застосування в машинобудуванні та інших галузях промисловості. З металу виготовляють електроди свічок запалювання, елементи вихлопних систем, трубопроводи та відводи, теплообмінники та частини пічної арматури, ємності для транспортування хімічно активних речовин і інші елементи конструкцій, які розраховані на експлуатацію в агресивних середовищах при температурі до +600 градусів [2, 4].

4) 12X18H10T (AISI 321) - володіє високими експлуатаційними якостями. Вона характеризується стійкістю до корозії і високих температур, що дозволяє її використовувати в агресивних середовищах.

Із сталі 12X18H10T виготовляють реактори для варіння пива і ферментації, бродильні апарати, відстійники, теплообмінники, бочки для перевозки пива, обладнання для виробництва дріжджів, робочі столи в хлібопекарській галузі, посудомийні машини. Досліджено, що сталі X23H16M6 (нітрована), X17H5M3 (легована молібденом) і 0X17T (легована титаном) стійкі в пивоварних середовищах. Додатки молібден і титан, особливо в сполученні з нітрогеном, підвищують корозійну стійкість сталей, сприяють створенню пасивної плівки на поверхні металу. Сталь 1X13 виявилася малостійкою до пивоварних середовищ [2, 4].

Ця марка належить до категорії харчових нержавіючих сплавів, що дозволяє істотно розширити її застосування в побутових і промислових цілях. Використовується цей нержавіючий сплав в різних галузях, починаючи від криогенної інженерії і нафтопереробки, закінчуючи виробництвом алкогольних напоїв. Рекомендується для виготовлення металоконструкцій та елементів обладнання харчової та хімічної промисловості, що не зазнають ударних навантажень та розрахованих на експлуатацію при температурах від -196 °С до 600 °С. Характеристика досліджуваних сталей наведена в табл. 2.1, 2.2.

Таблиця 2.1

Хімічний склад сталей, мас.%

Марка сталі	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	P	S	N	As	Ti	Fe
Ст3	0,14-0,22	0,15-0,3	0,4-0,65	<0,3	<0,3	<0,3	<0,04	<0,05	<0,008	<0,08	-	97
12X17	0,12	<0,8	<0,8	16-18	-	-	<0,035	<0,025	-	-	-	81
08X18H10	0,08	<0,8	<0,2	17-19	9-11	<0,3	<0,035	<0,02	-	-	<0,5	69
12X18H10T	0,12	<0,8	2	17-19	9-11	<0,3	<0,035	<0,02	-	-	0,4-1-1,5	67

Характеристика досліджених сталей

Марка сталі	Термообробка	Твердість при 293К, МПа	Границя текучості (σ_T), МПа	Границя міцності (σ_B), МПа
Ст3	відпал	131	205 - 245	380 - 490
12X17	відпал	126-197	245	390-490
08X18Н10	загартування 1050-1080 °С, повітря, вода	170	210	570
12X18Н10Т	загартування 1050-110 °С, повітря, вода	179	196-235	550-650

Досліджені економнолеговані сталі марок 08X18Н10, 12X17, а також, для порівняння, сталь 12X18Н10Т, яка є однією з основних для виготовлення обладнання харчової промисловості. Для досліджень на загальну корозію вибирали зразки у вигляді пластин з сталей 12X18Н10Т, 08X18Н10, 12X17, а також пластини зі Ст3. Хімічний склад досліджених сталей поданий у табл. 2.3

Заміна високонікелевої сталі 12X18Н10Т економнолегованими і безнікелевими сталями для виготовлення деталей обладнання харчових виробництв можлива за умови вивчення корозійного впливу технологічних середовищ, що контактують з ними. Тому для корозійних досліджень були вибрані найагресивніші середовища галузі.

2.1.4. Робочі середовища та їх характеристика

У роботі були використані агресивне середовище – 0,1н хлоридна кислота, яка відповідали реальним умовам експлуатації сталевих конструкцій: середовищам кислотних промивок, теплоенергетичного устаткування, холодильного устаткування, оборотним циркулюючим охолоджуючим системам харчових підприємств. За умовною класифікацією робочі середовища поділяються на:

1. Корозійні – електрохімічна корозія відбувається з кисневою деполяризацією, процеси наводнення пригнічені. Однак, при наявності аніонів-активаторів (наприклад, Cl^-) і тривалому впливі середовища можливі процеси пітингоутворення. Внаслідок протеолітичних реакцій у вершині тріщини спостерігається локальне підкислення середовища до рН 2 – 3 і підвищення концентрації солей заліза $\text{C}_{\text{Fe}^{2+}} \rightarrow 1\text{M}$. Це сприяє корозійному розтріскуванню за водневим механізмом. Для дослідження може бути використано: NaCl або водогінна вода. Найчастіше для дослідження процесу корозії використовують 3 % NaCl – як найбільш агресивне нейтральне середовище, який використовується для виготовлення охолоджуючих ропних системи в харчовій і переробній промисловості там, де безпосереднє охолодження за допомогою холодильного агента небажане. Найбільш вживаними холодоносіями у цих випадках є розчини натрію хлориду (NaCl), кальцію хлориду (CaCl_2), магнію хлориду (MgCl_2), які забезпечують отримання низьких температур (до -50°C). Для досягнення більш низьких температур за проміжний холодоносій можна взяти етиленгліколь, фреон, етиловий спирт, толуол, ізопропілбензол та інші речовини;

Водогінна вода як основне середовище виробничих процесів також може бути використано для дослідження процесу корозії сталі (рН – 7,2; мінералізація – 372,4 мг/л; загальна твердість – 4,7 мг-екв/л; Ферум загальний – 0,4 мг/л);

2. Корозійно-наводнюючі. В нашому дослідженні використано 0,1н хлоридна кислота (соляна кислоти), яка широко застосовується у якості дезінфікуючого засобу для обладнання харчових підприємств.

Також в дослідженні було використано 4% розчик NaOH та водопровідна вода. В харчовій промисловості натрію гідроксид використовується як: регулятор кислотності при виробництві какао, шоколаду, морозива, безалкогольних напоїв і навіть карамелі, для розм'якшення маслин і додається до хлібобулочної продукції. За його допомогою готуються деякі страви, наприклад, перед випіканням німецьких рогаликів, їх обробляють розчином їдкого лугу, для утворення скоринки. А для приготування

скандинавської страви з риби – лютефіску – сушену тріску вимочую в лузі протягом п'яти днів, щоб риба набула желеподібної консистенції. Також може бути використано натрій гідроксид в промислових процесах, наприклад, для омилення жирів, а очищувальні властивості каустичної соди підходять і для промислового миття нержавіючої сталі – вона чудово справляється з жиром та олійними речовинами.

2.2. Методи дослідження

2.2.1. Візуальне визначення корозійних уражень

Візуальне спостереження дозволяє фіксувати зміни зовнішнього вигляду поверхні металу під впливом агресивних середовищ, а також при наявності і відсутності інгібітору. Такий метод не дає точних показників, але дає можливість візуально спостерігати за процесом корозії і робити висновок про її наявність або відсутність. Це індикаторний метод. При ньому спостерігають час початку появи продуктів корозії, їх розподіл по поверхні металу, забарвлення, адгезія і інші характеристики. Зміни в розподілі продуктів корозії по поверхні металу частіше всього реєстрували шляхом фотографування без мікроскопу та через металографічні мікроскопи МІМ-8 та МІІ-4 і інші.

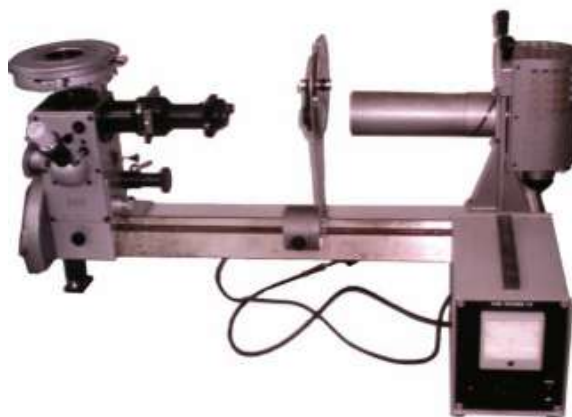


Рис. 2.1. Загальний вигляд металографічного мікроскопа МІМ-8

2.2.2. Гравіметричний метод визначення корозії

Гравіметричний метод використовується для визначення швидкості корозії з метою корозійного контролю і оцінки захисної дії інгібіторів корозії. Він заснований на вимірюванні різниці маси контрольних металевих зразків до і після експозиції в корозійному середовищі.

Цей метод застосовується в двох варіантах:

1) визначення збільшення маси зразка внаслідок утворення продуктів корозії на його поверхні (K_m^+);

2) визначення втрат маси після видалення продуктів корозії (K_m^-).

Другий варіант більш поширений через свою універсальність.

Корозійну стійкість металу характеризували наступними показниками:

$$K_m = \Delta m / s \tau \quad (2.1)$$

де K_m – швидкість корозії, $\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$; Δm – втрата маси зразка, г; s – площа зразка, м^2 ; τ – час корозії, год.

Розраховували ступінь захисту Z , % і коефіцієнти гальмування корозії – γ :

$$Z_m = [(K_m - K'_m) / K_m] \cdot 100, \% \quad (2.2)$$

$$\gamma_m = K_m / K'_m \quad (2.3)$$

де штрих – з інгібітором.

Гравіметричні дослідження проводили на зразках із Ст3, сталі 12Х17, 08Х18Н10, 12Х18Н10Т у вигляді прямокутних пластинок розміром 50×22×3мм (0,1н НСІ) при 293К на протязі 3 годин.

По результатам вимірювань складаються відповідні графіки з висновками о ступені захисту того чи іншого інгібітора.

2.2.3. Ідентифікація сполук та встановлення будови інгібіторів

Спиртові витяжки з зерен відфільтровували, упарювали у вакуумі, а сухий залишок піддавали спектральному аналізу. Спектральні дослідження проводили на рідинному хроматографі “Agilent 1100 Series”, обладнаним

діодно-матричним детектором, мас-селективним детектором «Agilent LC\MSD SL 1956B», та детектором лазерного світлорозсіювання ELSD 2000ES.

Кількість дубильних речовин встановлювали титриметричним методом за [23]. Поліфенольний склад виноградних порошоків вивчали у водно-спиртових розчинах методом хромато-мас-спектрометрії на газовому хроматографі «FINIGAN FOCUS» з мас-селективним детектором фірми Termo Electronics.

Умови хроматографування були такі: капілярна кварцова колонка HP-5MS з діаметром 0,25 мм і довжиною 30 м, товщина плівки фази 0,25 мкм. Газ-носії – гелій, потік газу-носія в колонці 1,2 мл/хв. Режим Split з діленням потоку 1:10. Температура інжектора 250°C, температура інтерфейсу MSD – 280°C, температура термостату хроматографа програмована: початкова температура – 50°C з утриманням 0,5 хв, далі зі швидкістю 25°C/хв до 125°C; далі зі швидкістю 10°C/хв до 255°C; далі зі швидкістю 25°C/хв до 300°C з утриманням протягом 10 хв. Іонізація електронним ударом з енергією електронів 70 еВ. Режим роботи MSD: повне сканування іонів від 29 до 450 атомних мас (режим SCAN). Ідентифікували компоненти, зіставляючи час утримання піків на хроматограмі і повних мас-спектрів окремих компонентів з відповідними результатами для чистих сполук у бібліотеці мас-спектрів «NIST-5», а також з використанням лінійних індексів утримання. Відносний кількісний вміст хімічних компонентів екстракту розраховували методом внутрішньої нормалізації площ піків без коригувальних коефіцієнтів чутливості.

Загальний вміст поліфенолів TPC (Total Phenolic Content) визначали спектрофотометричним методом з реактивом Folin-Ciocalteu згідно протоколу Singleton and Rossi [24] з переходом від об'ємної до масової концентрації. Наважку розчину зразку, стандартного розчину чи розчину зрівняння масою 0,1 мг змішували з 0,5 мг реактиву Folin-Ciocalteu та 2,0 мг води. Зразки екстрактів виноградних порошоків були попередньо розведені в 10 разів. Суміш витримували за кімнатної температури до 8 хв, після чого

добавляли 1,5 мг 20% водного розчину натрій карбонату. Об'єм розчину доводили до 10,0 мг водою. Отримані розчини поміщали на 30 хв в термостат з температурою $45 \pm 0,2$ °C. Після набуття розчинами синього кольору виміряли оптичну густину за довжини світла 765 нм на спектрофотометрі КФК-3. Отримані результати коригували, враховуючи величину оптичної густини розчину порівняння. Загальний вміст поліфенолів у зразках виражали в мг галової кислоти в розрахунку на одиницю маси сухої речовини (галової кислоти еквівалент, мг/г СР) з використанням коефіцієнтів лінійної регресії для залежності оптичної густини від концентрації стандартних водних розчинів галової кислоти: slope 0,001036 та intercept 0,00262 [25, 24].

2.3 Висновки по розділу 2

В даному розділі роботи було вибрано сировину природного походження для виготовлення інгібітора корозій – відходи виноградного виробництва – виноградні кісточки. Даний вид сировини, як було визначено лабораторними методами (метод газової хроматографії, метод визначення загального вмісту фенолів реактивом Фоліна – Чокальтеу) має підвищену концентрацію поліфенольних сполук, які мають сильні антиоксидантні властивості і можуть бути використані в якості інгібіторів корозії. Для досліджень використовувались 4 різних марки сталі серед яких низьковуглецева, і неіржавіючі, які часто використовуються в апаратаж для харчових виробництв.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТИКОРОЗІЙНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

Технологічне обладнання харчових підприємств, яке контактує з харчовими середовищами або миючими засобами, повинно мати високу корозійну стійкість – здатність поверхонь елементів машин і апаратів протистояти дії харчових середовищ, продуктів, миючих і дезинфікуючих розчинів з урахуванням теплових дій, швидкостей руху робочих середовищ, значних перепадів тиску і т.д. В третьому розділі пропонуються шляхи розробки екологічно-безпечних інгібіторів з рослинної сировини для застосування в харчових виробництвах та наведені результати дослідження.

3.1. Одержання інгібіторів з рослинної сировини та аналіз їх хімічного складу

Для вилучення активних діючих речовин зі складу рослинної сировини застосовували різні методики, але найбільш ефективним, простим і дешевим визнали метод екстракції – процес, що включає в себе розчинення, десорбцію та дифузію складових компонентів сировини.

Процес екстракції здійснювали шляхом перемішування подрібненої рослинної сировини з відповідною кількістю екстрагенту (вода, водно-спиртові розчини) за допомогою мішалки зі швидкістю руху 200 об/хв. протягом 30 хвилин з подальшою фільтрацією та декантацією надосадової рідини.

Висушені виноградні кісточкі подрібнювали в порошок. Екстракти отримували водно-спиртовим розчином (1 мас.ч. сухого порошку / 25 мас.ч. розчинника). Спиртові витяжки робили шляхом екстрагування 60% розчином C_2H_5OH .

У таблиці 3.1 наведено результати проведених хроматографічних досліджень екстракту порошку виноградних кісточок з метою встановлення, які саме речовини- у них містяться.

**Розшифрування хроматограм зразків водно-ізопропілового екстракту
порошку виноградних кісточок**

Назва компоненту	Час утримування, t хв	ПВК
		4
Гексаналь	9,58	0,3
Бензойний альдегід	10,26	2,0
Фенілетиловий спирт	11,39	1,0
d-Манноза	13,00	1,0
Бузковий альдегід	13,46	2,0
Камфен	13,89	0,4
Коричний альдегід	14,01	3,0
... Карвакрол	14,59	2,0
Е-цитраль	14,92	1,0
Нерол	15,56	4,0
Гераніол	16,06	7,0
Борнеол	18,24	0,9
Ліналоол	18,32	2,0
Галова кислота	18,69	4,2
Октадеканова кислота	19,60	3,9
Линолева кислота	18,09	4,2
Гексадеканова кислота	18,24	5,1
(9Z)-Октадеценева кислота	19,62	5,0
Ресвератрол	19,21	3,2
Ліноленова кислота	16,74	0,2
Елагова кислота	18,81	3,2
α -кариофилен	21,01	1,0
Кверцетин	23,07	6,7
Кверцетин-3-моноглюкозид	23,15	8,0
Кверцетин-3-моноглюкуронозид	23,49	4,0
α –терпениол	23,94	1,0
Катехін	24,16	2,8
Епікатехін	24,46	2,9
Кемпферол	24,49	7,1
Мирицитин	24,64	5,8

* жирним шрифтом виділені поліфенольні сполуки

За даними хроматографічного дослідження (рис. 3.3, 3.4) водно-ізопропіловий екстракт порошку виноградних кісточок містить спирти терпенового ряду, альдегіди, фенольні кислоти, флавоноїди, стилбени тощо.

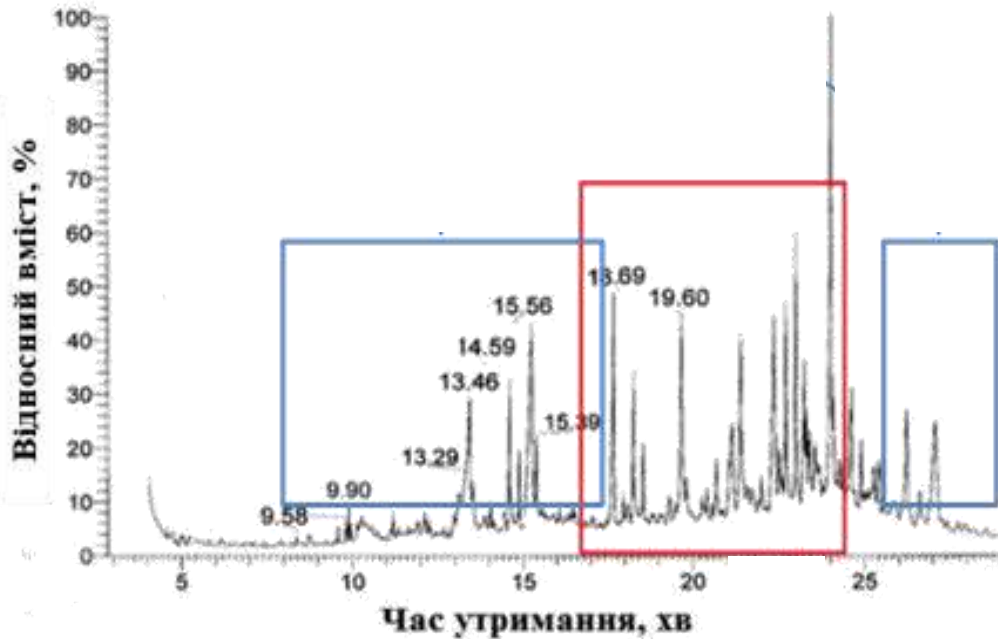


Рис. 3.3. Хромато-мас-спектри водно-ізопропілового екстракту порошку виноградних кісточок.

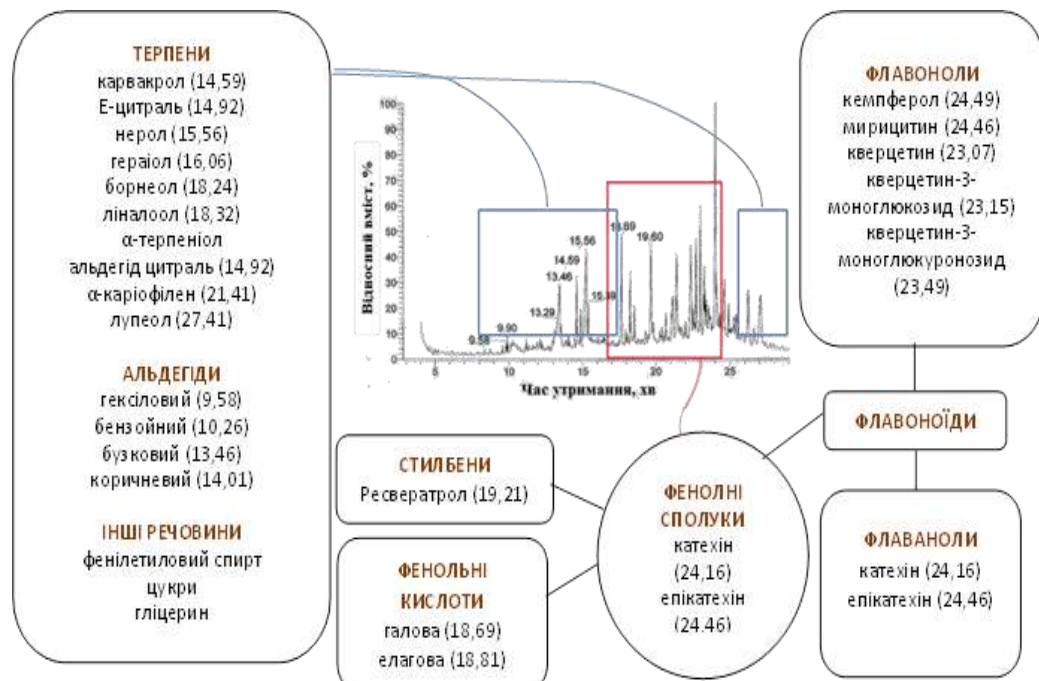


Рис. 3.4. Ідентифікація сполук поліфенольної природи за даними хроматографічного дослідження водно-ізопропілового екстракту порошку виноградних кісточок (в дужках приведений час утримання в хв.)

Фенольні кислоти присутні у вигляді галової і елагової кислот, які є типовими компонентами кісточок практично всіх сортів винограду. Клас флавоноїдів представлений такими флаванолами – катехіном, епікатехіном і флаванолами – кемпферолом, міріцітіном, кверцетином і його похідними, а стилбени – ресвератролом. Терпеноїди представлені спиртами – ліналоолом, гераніолом, борнеолом, неролом; фенолами – карвакролом та альдегідами – Е-цитралем.

Для отримання кількісного співвідношення між ідентифікованими компонентами в обох зразках екстрактів виноградних порошків провели порівняння площі піків на хроматограмах. Кількість речовин зменшується в наступному ряду: кверцетин-3-моноглюкозид > кемпферол > кверцетин > мирицитин > галова кислота > кверцетин-3-моноглюкуронозид > ресвератрол \cong елагова кислота > катехін \cong епікатехін.

Результати хроматографічних досліджень демонструють, що порошки з суміші виноградних кісточок різних сортів багаті на сполуки поліфенольної природи. Речовини, які ідентифіковані хроматографічними методами з отриманих водно-ізопропілових екстрактів відповідають літературним джерелам стосовно наявності основних класів поліфенольних сполук в кісточках різних сортів винограду, визначених [26-30] та оглядовим публікаціям [31].

Отже, результати хроматографічних досліджень підтвердили наявність значної кількості речовин поліфенольної природи у досліджуваних порошках. Проте, інформація про вміст окремих представників антиоксидантів не завжди є інформативним показником. Встановлення загального показника, що відповідає сумарному потенціалу всіх компонентів у їх взаємодії (синергетичній або антагоністичній) частіше є більш інформативним для практичних цілей. Важливо, щоб аналітичний сигнал в ідеалі був обумовлений наявністю однотипних речовин, споріднених у структурному або функціональному відношенні. В наших екстрактах така умова реальна, так як переважають серед поліфенолів флавоноїди.

Було досліджено загальний вміст поліфенолів у виноградних порошках концентруванням поліфенольних сполук шляхом екстракції. Ефект процесу екстракції залежить від вибору розчинника. Проте в харчових технологіях цей вибір обмежений, як правило, водою, етанолом або їх сумішшю.

Загальний вміст поліфенолів TPC (Total Phenolic Content) визначали спектрофотометричним методом з реактивом Фоліна-Чокальтеу згідно протоколу Сінглтона і Россі [24] з переходом від об'ємної до масової концентрації.

На рис. 3.5 наведена залежність кількості поліфенольних сполук від вмісту етанолу у водно-спиртових екстрактах.

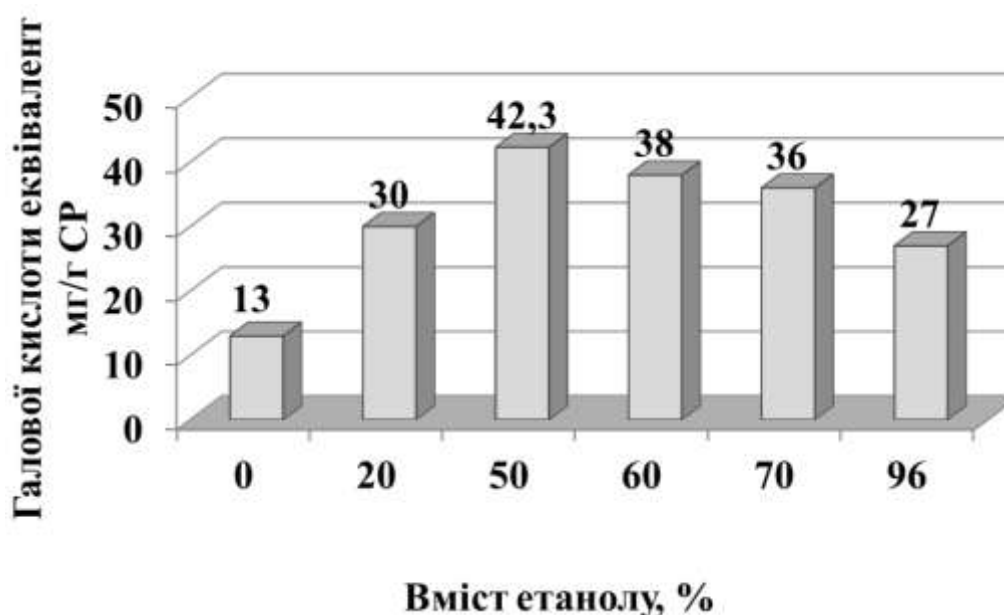


Рис. 3.5. Загальний вміст поліфенолів у порошку виноградних кісточок за температури 60 °С.

Експериментальні дані показали залежність процесу концентрування поліфенольних сполук шляхом екстракції від температури. При підвищенні температури спостерігається монотонне зростання вмісту екстрагованих речовин. Максимальною температурою, за якої можливе вивчення спиртових екстрактів є 60°C, яка є граничною з точки зору термічної стабільності поліфенольних сполук.

Максимальне значення загального вмісту поліфенолів мають місце для суміші з вмістом води та етанолу у співвідношенні 50:50, яке дорівнює 42,3

мг/г в еквіваленті галової кислоти в розрахунку на 1 г сухого порошку, відповідно. Тобто достатньо високий вміст поліфенолів, який складає майже 4,5% маси сухих речовин порошку в еквіваленті галової кислоти. Тому для отримання інгібіторів використовували 50 % водно-етанольний розчин.

Важливим для подальших досліджень закономірностей адсорбції розроблених інгібіторів на поверхні сталі є з'ясування типу розчинів, які утворюють інгібітори при вихідній і робочій концентраціях – молекулярні чи колоїдні. Відомим методом, що дозволяє відрізнити молекулярні розчини від колоїдних є оптичний метод Тіндаля: при пропусканні променя світла через розчин спостерігається відмінність – в колоїдному розчині з'являється конус (конус Тіндаля), що світиться, оскільки колоїдні частинки більші за частинки в істинних розчинах і тому здатні розсіювати світло.

Результати дослідів (рис. 3.6) показали наявність конуса Тіндаля в розчині інгібітору при пропусканні світла, що дозволяє віднести його до колоїдних систем. Для порівняння досліджували також молекулярний розчин (насичений розчини NaCl) – конус Тіндаля не спостерігається.

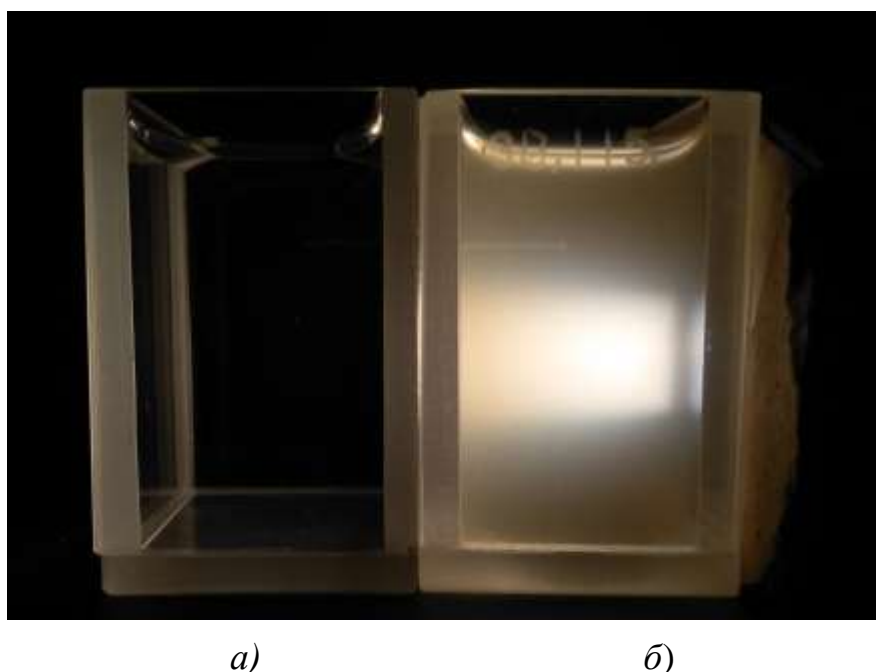


Рис. 3.6. Фотографії результатів дослідів на наявність конуса Тіндаля: *a* - насичений розчин NaCl; *б* – розчин екстракту виноградних кісточок;

При пропусканні променя світла через розчин екстракту виноградних кісточок з'являвся конус (конус Тіндаля), що світиться, що дозволяє також віднести їх до колоїдних систем.

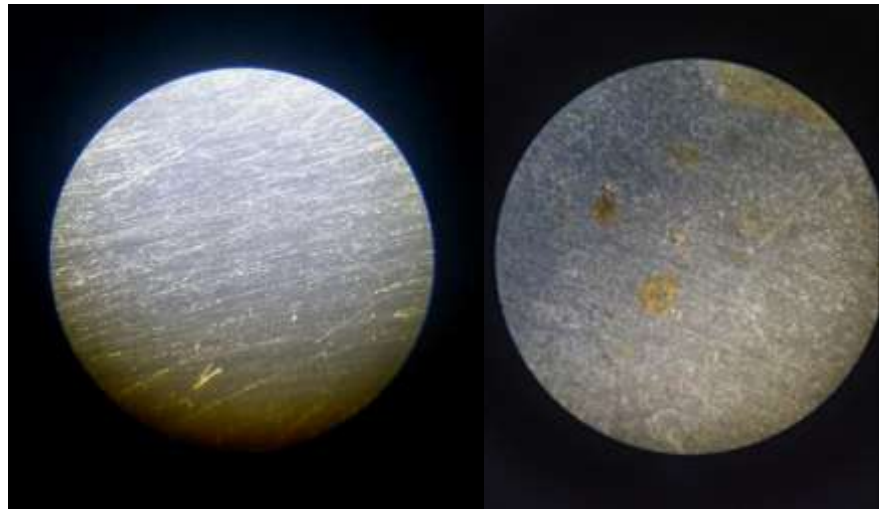
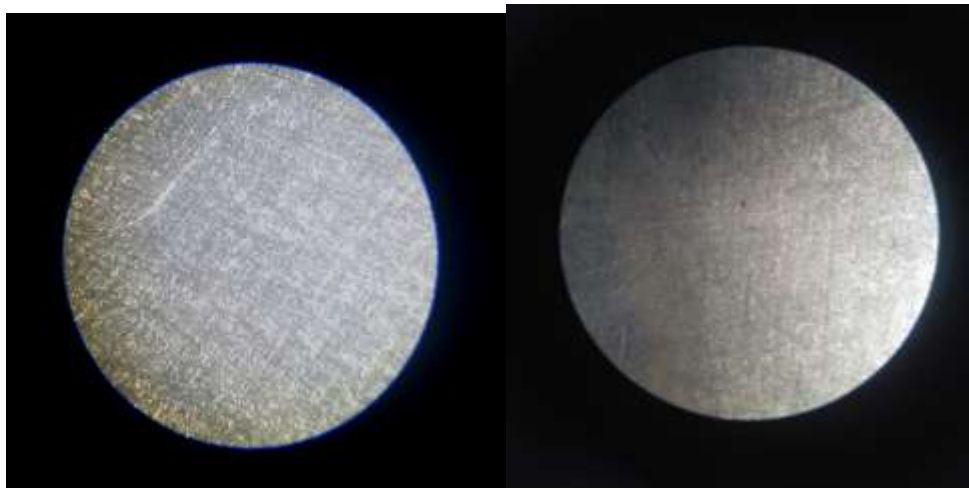
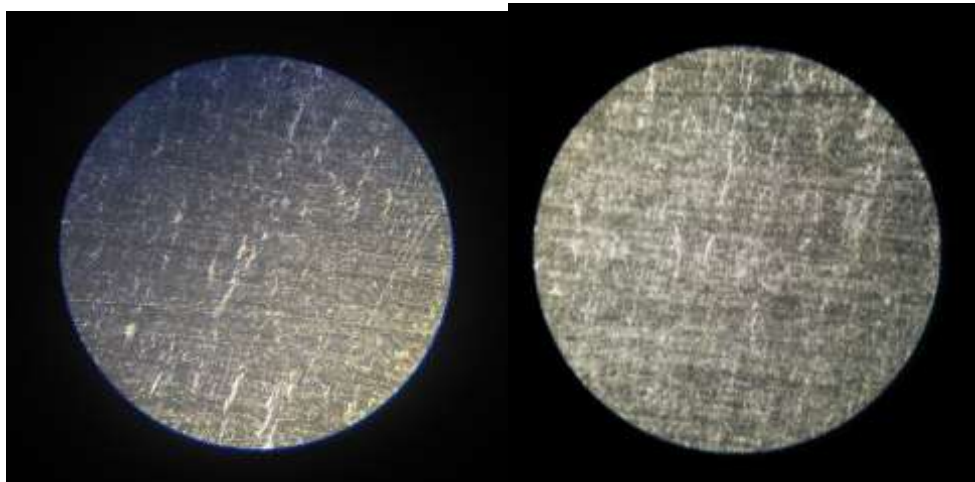
Отже, запропоновано екологічно безпечний метод отримання інгібіторів корозії, що базується на екстракції водним та водно-спиртовим розчином діючих речовин з рослинної сировини – виноградних кісточок. З'ясовано, що розроблений інгібітор являє собою колоїдний розчин. Ідентифіковано склад діючих речовин екстракту виноградних кісточок методами хроматомас-спектрометрії – поліфеноли та терпени. Розраховані реакційно здатні центри у складі діючих речовин дозволяють прогнозувати протикорозійну активність рослинних екстрактів. Тому подальші дослідження спрямовано на визначення ефективності розроблених інгібіторів в робочих середовищах харчових виробництв.

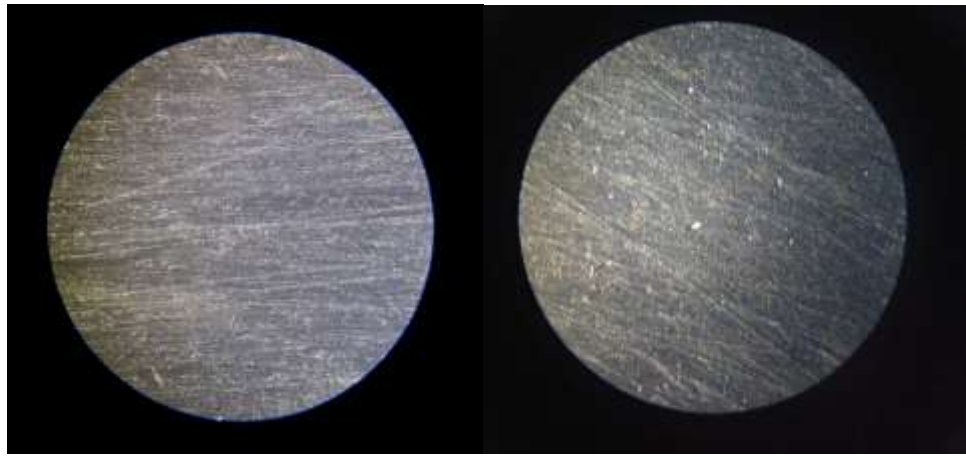
3.2 Візуальне визначення наявності корозії

Зразки металу після експозиції у кислому середовищі піддали візуальному обстеженню за допомогою мікроскопу. Вигляд зовнішньої поверхні зразків після дослідження спостерігаємо на рис.3.7.

Візуально можемо спостерігати на зразку Ст3 місцеву корозію з кількома осередками ураження. Поверхня сталей 12Х17 та 12Х18Н10Т візуально не змінилась, крім зміни кольору поверхні – можемо судити про наявність загальної корозії. Також на поверхні зразку 08Х18Н10 можна спостерігати мінімальні осередки ураження світлішого кольору за основний метал, але осередки майже непомітні.

Примітно, що на зразках з наявністю інгібітора спостерігати міцні сірі плівки насиченого сірого кольору.

*a)**б)**в)*



г)

Рис. 3.7. – Зовнішній вигляд поверхні зразків металу після витримки в досліджуваному розчині Нс (х 200): а - Ст3, б- 12Х18Н10Т в- 12Х17 г- 08Х18Н10

Також було проведено експозицію зразків у лужному середовищі 5% NaOH, час експозиції – 48 годин. В результаті зважування зразків (Таблиця 3.2), що досліджувались, виявлене, що значної втрати маси не відбувається (в межах похибки вагів), тому збільшення часу витримки зразків не проводили. На зразках з концентрацією інгібітора 20 г/л і 40 г/л спостерігалася ледь помітна плівка, яка не змивалася водою.



Рис. 3.7. – Зовнішній вигляд поверхні зразку металу 12Х17 після витримки в розчині NaOH (х 200):

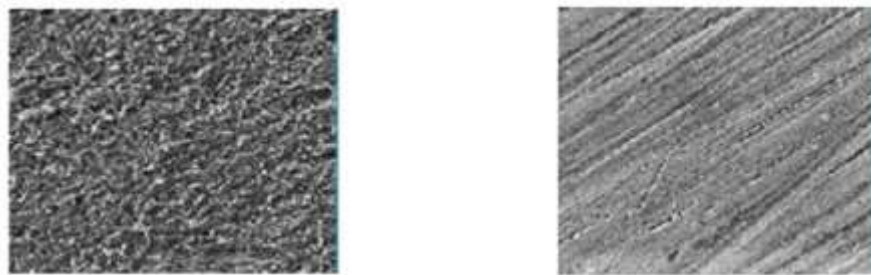


Рис. 3.8. – Поверхня зразків сталі Ст3 (х 4000): а - після витримки в розчині 0,1н НСІ без екстракту; б - після витримки в розчині 0,1н НСІ при додаванні екстракту з виноградних кісточок.

3.3. Дослідження ефективності протикорозійного захисту сталі у кислому та лужному середовищі

Оцінку корозійної активності хлоридної кислоти (0,1н розчини), яка використовується як дезінфікуючий засіб для апаратів харчових виробництв проводили гравіметричним методом. Періодичність обробки дезінфікуючим засобом – 1-3 рази на тиждень впродовж 20-30 хвилин. Оскільки, безпосереднє введення інгібіторів у харчові середовища технологічних процесів не допустимо (у зв'язку із особливими вимогами, регламентованими стандартами щодо виготовлення продуктів та санітарними нормами), тому раціональним шляхом вирішення питання протикорозійного захисту обладнання є введення інгібіторів на стадії дезінфекції. Це може бути реалізовано за умов наявності ефекту післядії інгібіторів корозії – збереження захисної дії протягом тривалого часу після попередньої обробки поверхні сталі.

Результати гравіметричних досліджень впливу різних концентрацій інгібітору екстракту порошку виноградних кісточок на корозійну дію кислотних середовищ при температурі 293 К на сталі Ст3, 12Х17, 08Х18Н10, 12Х18Н10Т (експозиція 3 години) наведені на рис. 3.7.

Протикорозійна ефективність інгібітору на основі порошку виноградних кісточок на досліджуваних сталях у 0,1н НСІ

Сталь	$C_{\text{Ін}}$, г/л	K_m , г/(м ² ·год)	Ступінь захисту, Z_m , %	Коефіцієнт гальмування корозії, γ_m
Ст3	–	20,834		
	20	7,275	65,079	2,864
	40	3,968	80,952	5,250
12X17	–	32,532		
	20	17,530	46,114	1,856
	40	13,316	59,067	2,443
12X18H10T	–	10,307		
	20	4,417	57,143	2,333
	40	1,472	85,714	7,000
08X18H10	–	16,933		
	20	4,417	73,913	3,833
	40	1,104	93,478	15,333

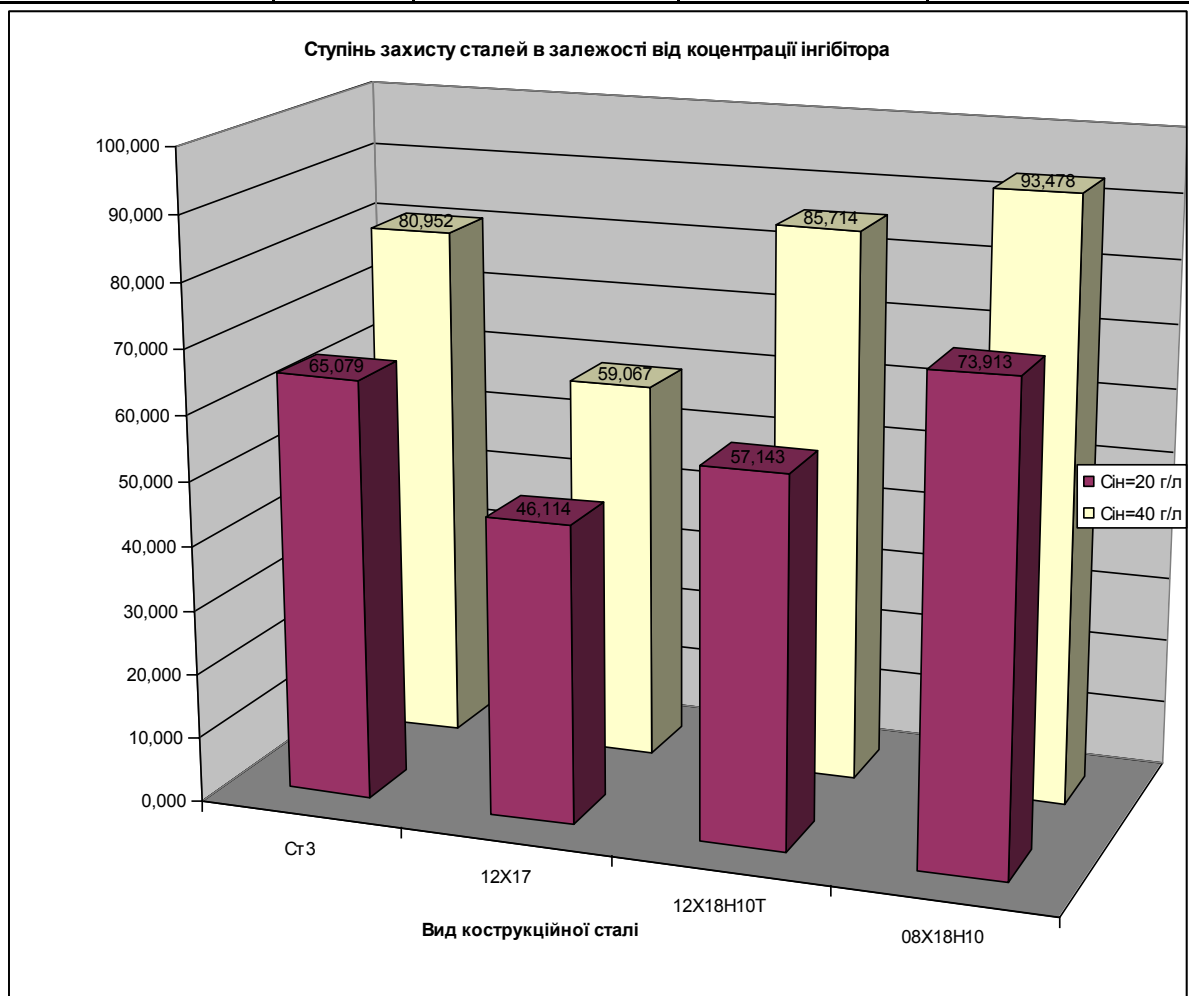


Рис. 3.8. Діаграма залежності ступені захисту металу від концентрації інгібітора

Зразки в інгібованих розчинах мали на поверхні міцні, рівномірні, матові плівки насиченого сірого кольору. В неінгібованих розчинах швидкість корозійного процесу в 2-15 разів вища, на поверхні зразків утворювались пухкі, темно сірі продукти корозії з прогалинами.

Таблиця 3.2

Зміна маси зразків сталей (середньовичислена) з/без ігібітора на основі виноградних кісточок в розчині 5% NaOH

Сталь	$C_{\text{Ін}}$, г/л	Вага до експозиції m_1 , г	Вага після експозиції m_2 , г	Різниця мас Δm , г
Ст3	-	14,0760	14,0758	-0,0002
	20	14,0773	14,0772	-0,0001
	40	14,2828	14,2832	0,0004
12X17	-	15,4524	15,4528	0,0004
	20	15,2804	15,2812	0,0008
	40	15,3645	15,3653	0,0008
12X18H10T	-	5,6658	5,6658	0
	20	5,7278	5,7280	0,0002
	40	5,7185	5,7188	0,0003
08X18H10	-	5,5211	5,5217	0,0006
	20	5,5325	5,5330	0,0006
	40	5,5286	5,5290	0,0004

Механізм дії рослинних екстрактів значною мірою обумовлений тим, що вони хемосорбуються на поверхні металу і утворюють плівку, що ізолює цю поверхню від агресивного впливу середовища. Компонентами рослинних екстрактів, здатними суттєво впливати на корозійний процес, є дубильні речовини, а також вуглеводи, феноли, амінокислоти, альдегіди. У поліфенолах на частку гідроксильних груп доводиться 15-30% молекулярної маси, що є перспективним для утворення сорбційних зв'язків з поверхнею металу за донорно-акцепторним механізмом або іонними зв'язками з катіонами металу:



Рис. 3.9. Молекулярна схема флаваноїдів

Захисний ефект залежать від орієнтації молекул щодо поверхні сталі. При плоскому розміщенні можуть утворюватися стійкі хімічні зв'язки між гідроксильними групами сполук і атомами феруму. Тоді як при збільшенні концентрації – молекули розміщуються по відношенню до поверхні зразка перпендикулярно і утворюють легко рухливі комплексні сполуки з іонами феруму.

3.4 Висновки за розділом 3

Виходячи з отриманих і обчислених результатів дослідів цього розділу роботи можемо судити про ефективність протикорозійної дії вибраного інгібітора корозії: ступінь інгібіторного захисту у всіх зразків, що досліджувалися виявився більше 50%, що свідчить про правильність вибору типу інгібітора, його концентрацію і його ефективність в даному агресивному розчині. Вийнятком можна вважати зразок зразок сталі 12X17 з концентрацією інгібітора 20 г/л, де ступінь захисту 46%, що максимально наближена на показника ефективності інгібітора.

Зразки в розчині луку майже не змінили свої маси, в незалежності від наявності інгібітора або його відсутності, отже вибране середовище не є агресивним для даного виду конструкційних матеріалів.

РОЗДІЛ 4

ВИБІР, ОБҐРУНТУВАННЯ І ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ

4.1 Технологічна схема виготовлення екстракту виноградних кісточок

Підготовлену для екстракції суху рослинну сировину зважують на терезах МП-300-4-Н (1), піддають сухій або мокрій мийці в промисловій ванні або барботажній мийній машині (2), затарюють в перфоровані ящики (3) і направляють на помол в молоткову зернодробарку Vektor ХН-15В (5). Ступінь подрібнення сировини до 0,4 мм. Для зменшення розміру фракції сировину додатково можна обробити на вальцевих верстатах в пелюстках товщиною 0,1 мм.

Подрібнену сировину, завантажену в перфоровані касети(6), направляють в екстракційну установку (ультразвуковий екстрактор UIP2000hdT) (7), використовується метод екстракції органічним розчинником – спирт етиловий. Режим докритичної екстракції цінних компонентів із сировини: температура 40°С, тривалість процесу екстракції 4 години. Далі екстракт фільтрують фільтрами (система стерилізуючої фільтрації СФ-1)(8) та направляють на упаковку (9, 10).

Апаратурно-технологічна схема виробництва екстракту виноградних кісточок зображена на рис. 4.1.

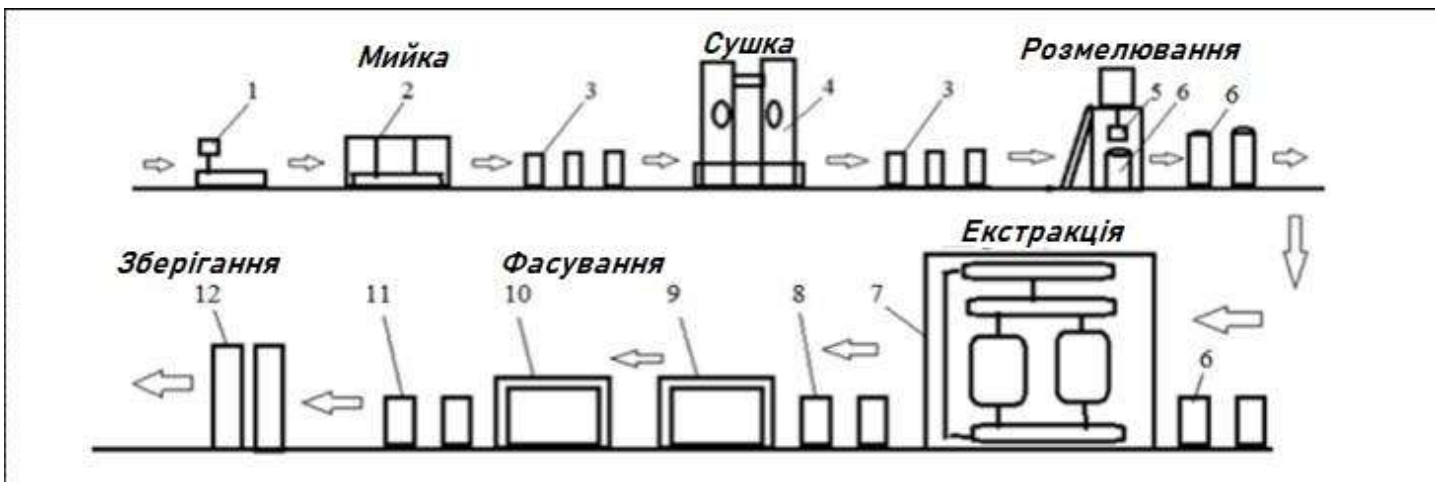


Рис. 4.1 – Апаратурно-технологічна схема виробництва екстракту виноградних кісточок.

На виробництво однієї тони готової продукції необхідно: 40 кг виноградних кісточок, 517,6 кг 96,6% C_2H_5OH та 482,4 кг H_2O .

4.2 Результати впровадження наукових розробок

Результати наукових розробок даної роботи – інгібітор корозії на основі сировини виноградних кісточок апробовані на ПРАТ «АБІНБЕВ ЕФЕС УКРАЇНА» при кислотних та лужних промивках трубопроводів пивоварного виробництва, систем охолодження та перекачки пива під час технологічних процесів пивоваріння та фільтрації, про що отримано відповідну довідку (Додаток Б). Розроблений інгібітор було використано для обробки поверхні металевих деталей з метою захисту їх від корозії агресивних промислових середовищ. При цьому поверхня металу тривалий час залишалася без ознак корозійних уражень. На ПРАТ «АБІНБЕВ ЕФЕС УКРАЇНА» розроблений інгібітор може подовжити термін експлуатації металоконструкцій та зменшили витрати на ремонтно-відновлювальні роботи при включенні цього в технологічну схему СП-мийки.

4.3 Висновки за розділом 4

Розроблено апаратурно-технологічну схему виробництва інгібітора корозії з виноградних кісточок, та підтверджена його ефективність в промислових умовах на ПРАТ «АБІНБЕВ ЕФЕС УКРАЇНА», яке займається виготовленням алкогольної продукції, а саме варінням пива.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Вирішено науково-технічне завдання підвищення протикорозійного захисту обладнання харчових виробництв шляхом розробки ефективних екологічно безпечних інгібіторів на основі продуктів переробки нативної сировини України. Основні результати:

1. Виявлено, що водно-спиртовий екстракт рослинної сировини (порошку виноградних кісточок) при оптимальних концентраціях виявляє протикорозійну дію і може використовуватись як інгібітор корозії.

2. Доведено, що отримані екстракти є колоїдними розчинами. Ідентифіковано склад діючих речовин екстракту методом хроматомаспектрометрії. Основні компоненти екстракту порошку виноградних кісточок – поліфеноли.

3. Запропоновано інгібітор корозії на основі порошку виноградних кісточок для захисту обладнання харчових виробництв у кислотних середовищах.

При застосуванні інгібіторів на основі порошку виноградних кісточок максимальні захисні властивості спостерігаються при концентрації 40 г/л: ступінь захисту $Z_m = 46,12 - 93,48 \%$ в залежності від виду сталі.

4. Запропоновано технологічну схему виготовлення екстракту виноградної кісточочки в промислових об'ємах.

Таким чином, запропонований інгібітор корозії є дешевим, екологічно безпечним і може бути синтезований з доступної сировини – відходів харчових і переробних виробництв АПК.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Антропов Л.И. Новые ингибиторы коррозии и их применение в промышленности. Антропов Л.И., Тарасевич М.Р., Ледовских В.М. и др. – Киев, 1972. – 39 с.
2. Тищенко Г.П. Корозія і захист від корозії в харчовій промисловості: Кн.1 / Г.П. Тищенко, М.В. Бурмістр. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. – 461 с.
3. Берник П.С. Механічні процеси і обладнання переробного та харчового виробництва / П.С. Берник. – Львів: В-во Нац. університет «Львівська політехніка», 2004. – 335 с.
4. Сухенко Ю.Г., Литвиненко О.А., Сухенко В.Ю. Надійність і довговічність устаткування харчових і переробних виробництв: Підручник. – К.: НУХТ, 2010. – 547 с.
5. Городиська О. В. Технологія кондитерської глазури з використанням продуктів переробки виноградного жмиху: дис. канд. техн. наук: 05.18.01. Харків, 2019. 327 с.
6. Поперечний А.М. Процеси та апарати харчових виробництв / А.М. Поперечний. – К.: ЦУЛ, 2007. – 301 с.
7. Противокоррозионная защита оборудования пищевой промышленности: Справочник / Н.П. Роменский, П.А. Шелист, С.М. Хелемский [и др.] – К.: Урожай, 1986. – 160 с.
8. Королев А. А. Механизм действия экологически безопасного ингибитора ФЕС при защите стали / А. А. Королев, О. И. Сизая // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 2. – С. 23-29.
9. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія: підруч. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.
10. Ростовський В.С. Системи технологій харчових виробництв / В.С. Ростовський, А.В. Колісник. – К.: Кондор, 2008. – 254 с.
11. Свиридов Д. А. Разработка технологии использования вторичных ресурсов виноградарско-винодельческой отрасли с целью повышения физиологической ценности пищевых продуктов: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.01. Москва, 2017. 179 с.

12. Шубін О.О. Обладнання та технології харчових виробництв / О.О. Шубін. – Донецьк: Дон ДУЕТ, 2005. – 330 с.

13. Тищенко Г.П. Корозія і захист від корозії в харчовій промисловості: Кн.2 / Г.П. Тищенко, М.В. Бурмістр. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. – 370 с.

14. Драгилев А.И. Оборудование для производств сахарных кондитерских изделий / А.И. Драгилев, Я.М. Сезанаев. – М.: Академия, 2000. – 272 с.

15. Савченко О.М. Модифікація рослинних масел 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.

16. Протикорозійні властивості продуктів переробки рослинної сировини / О.І. Сиза, О.О. Корольов, О.М. Савченко, С.В. Гаценко, І.В. Пасічніченко // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2006. – №5. – С. 874-880.

17. Тищенко Г.П. Противокоррозионные составы из отходов промышленности / Г.П. Тищенко, С.Ф. Важенин, Н.Ю. Мойсеенко // Защита металлов. – 1990. – Т.26, №5. – С. 846-848.

18. Воробьева В.И. Защита меди от атмосферной коррозии летучими ингибиторами / В. И. Воробьева, Е. Э. Чигиринец, М. И. Скиба, С. Ю. Липатов // Metallurgическая и горнорудная промышленность. – 2016. – №3. – С. 90-95.

19. Чигиринець О.Е. Протикорозійні властивості екстракту шроту ріпаку як легкого інгібітору атмосферної корозії сталі / О.Е.Чигиринець, В.І. Воробйова // Фізико хімічна механіка матеріалів. – 2013. – №3. – С. 39-45.

20. Чигиринець О.Е. Протикорозійні властивості шишок хмелю / О.Е. Чигиринець, Г.Ю. Гальченко, В.І. Воробйова, Т.М. Пилипенко, С.Ю. Липатов // Наукові вісті «КП». – 2012. – №2. – С. 137-148.

21. Чигиринець О. Особливості захисної здатності легких інгібіторів корозії / О.Чигиринець, В. Воробйова, Г. Гальченко, І. Рослик, І. Погребова // Фізико-хімічна механіка матеріалів. «Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів», спец. випуск №9 – 2012. – №9. – С. 266-271.

22. Воробьева В. И. Исследование защитной эффективности ингибированной бумаги для защиты металлопродукции на период транспортировки и хранения / Е.Э. Чигиринец, Р.И. Черепкина, В.И.Сыдор // Metallurgическая и горнорудная промышленность. – 2013. – №5. – С.79 – 82.

23. Гомеля Н. Д. Ингибиторы коррозии стали на основе алкилфосфатов для водооборотных систем / Н.Д. Гомеля, Г.Л. Шутько, Т.А. Шаблий // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1996. – №5. – С. 42-45.

24. Загороднюк К.Ю. Гігієнічна оцінка корозійної агресивності питної води після застосування препарату «Sea-Quest» / К.Ю. Загороднюк // Науковий вісник Національного медичного університету ім. О.О.Богомольця. – 2008. – №17 – С. 87.

25. Завальна І.В. Інгібіторний захист системи водопостачання / І.В. Завальна, Ю.М. Наливайко, Н.О. Гриценко // Новітні технології у науковій діяльності і навчальному процесі: науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених, 27-28 квітня, 2011: тези доповідей. – Чернігів, 2011. ЧДТУ. – С. 96-97.

26. Слободян З.В. Інгібіторний захист водооборотної системи КФ «Світоч» / З.В. Слободян, Л.А. Маглатюк, Р.І. Пецух // Вісн. Терноп. держ. техн. ун-ту. – 2003. – Т.8, № 3. – С. 19-23.

27. Сизая О.И., Савченко О.Н., Корольов А.А., Ушаков В.Г. Характер адсорбции на стали ингибиторов на основе растительного сырья // Защита металлов, 2008. Т. 44, № 3. С. 267–271.

28. Syza O. I., Savchenko O.M., Kvashuk Yu.V., Shtyl N.A. and Chelyabieva V.M. New Inhibitors Based on Vegetable Raw Materials and the Regularities of Their Adsorption on the Steel Surface // Materials Science , 2016. Vol. 51, № 5. P. 627-637.

29. Savchenko O.N., Sizaya O.I., Chelyabieva V.N., Maksimenko A.A. Plant Extracts for Inhibitory Protection of Steel // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2018. Vol. 54, № 3. P. 490-495.

30. Сиза О.І., Савченко О.М., Корольов О.О. Розробка інгібіторів на основі рослинної сировини для протикорозійного захисту систем водо- та теплопостачання // Вісник Чернігівського державного технологічного університету: зб.статей. Чернігів: ЧДТУ, 2010. №45. С. 221-228.

31. Сиза О.І., Савченко О.М., Квашук Ю.В., Гаценко С.В. Інгібіторний захист обладнання харчової промисловості // Вісник Чернігівського державного технологічного університету: зб. – Чернігів: ЧДТУ, 2011. №47. С. 220-224

32. Сиза О.І., Савченко О.М., Кващук Ю.В., Корольов О.О. Влив продуктів переробки рослинної сировини на корозійно-електрохімічну поведінку сталі в харчових виробництвах // Вопросы химии и химической технологии. 2011. №4(2). С. 179-182.

33. Сиза О.І., Савченко О.М., Кващук Ю.В. Протикорозійний захист обладнання харчових виробництв у кислотних робочих середовищах // Вісн. Черніг. держ. технол. ун-ту., 2011. № 4 (53). С. 104-109.

34. Савченко О.М., Завальна І.В., Наливайко Ю.М. та ін. Захист систем водопостачання від корозійних процесів // Вісник Чернігівського державного технологічного університету: зб. - Чернігів: ЧДТУ, 2011. №49. С. 122-127.

35. Сизая О.И., Савченко О.Н., Королев А.А. Исследование защитного действия противокоррозионных материалов на основе продуктов растительного происхождения // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2005. – № 5. – С. 34–39.

36. Савченко О.И., Сизая О.И. Ингибиторная защита системы теплообменного оборудования промышленных предприятий от коррозии и бактериального загрязнения // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2005. – № 3. – С. 20–24.

37. Пономарьев М.С. Nature of special negative salt effect. // Сборник научных трудов SWorld'2014. «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте '2014» – Т. . – Вып.2 . – “Химия, медицина, ветеринария и фармацевтика”. – С. 47 -50.

38. Гонтмахер Н.М., Иващенко О.А., Бережная А.Г. Изучение влияния ингибиторов на коррозионное и электрохимическое поведение низкоуглеродистой стали Ст.3 и некоторых легированных сталей в соляной кислоте // Защита металлов. – 1995. – Т. 31, № 4. – С. 365 – 369.

39. Подобаев Н.И., Жданова Э.И., Шакиров А.С. СКМ-1 - ингибитор коррозии стали для систем водоснабжения // Физ.-хим. Основы действия ингибиторов коррозии металлов :Тез. Докл. Всес. Совещ., 16-19 окт.,1989, Ч 2.-М.,-1989.- 95 с.

40. Слободян З., Хабурський Я., Горак Ю. Екстракти дубової кори – “зелені” інгібітори корозії середньовуглецевих сталей у нейтральних та кислих середовищах // Вісник ТНТУ. – 2012. – № 4 (68). – С. 73–80.

41. Singleton V. L., Orthofer R., Lamuela-Raventós R. M. [14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent // *Methods in Enzymology*. 1999. P. 152–178.

Сертифікат участі у науковій конференції

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ КОЛЕГІУМ ІМ. Г. Г. ШВЕЧЕНКА

Сертифікат учасника

ЦЕЙ СЕРТИФІКАТ СВІДЧИТЬ ПРО ТЕ, ЩО

Коваленко Семен Володимирович

БРАВ(ЛА) УЧАСТЬ У

**ВСЕУКРАЇНСЬКІЙ НАУКОВО-ПРАКТИЧНІЙ КОНФЕРЕНЦІЇ
З МІЖНАРОДНОЮ УЧАСТЮ
СТУДЕНТІВ, АСПІРАНТІВ І МОЛОДИХ УЧЕНЬ
«Крок у науку: дослідження у галузі природничо-математичних
дисциплін та методик їх навчання»**

**1
ТРУДНІЯ
2022**

Третяк Олександр Петрович
декан природничо-математичного
факультету НУЧК ім. Г. Г. Шевченка,
кандидат біологічних наук, доцент

6 ГОДИН, 0,2 кредити ECTS №72-ПМФ-22

Довідка про практичне використання наукових розробок

ДОВІДКА

про практичне використання наукових розробок магістерської роботи кафедри хімії, технологій та фармації **Національного університету «Чернігівський колегіум» імені Т.Г. Шевченка**

На Чернігівському відділенні ПРАТ «АБІНБЕВ ЕФЕС УКРАЇНА» протягом 2022 – 2023 років використовуються наукові розробки магістерської роботи Коваленка С. В. (керівник к.т.н., доцент Савченко О.М.) для захисту металоконструкцій від корозії:

- інгібітори корозії на основі порошку виноградних кісточок для кислих, нейтральних та лужних агресивних середовищ (апробовані при кислотних та лужних промивках трубопроводів пивоварного виробництва систем перекачки та охолодження пива під час технологічних процесів пивоваріння та фільтрації);

Розроблені інгібуючі композиції показали високу ефективність захисту металоконструкцій, що дозволяє подовжити термін експлуатації металічного обладнання в 2 рази і забезпечує економічний ефект, а також зменшення забруднення навколишнього середовища продуктами корозії.

Головний інженер Приватного підприємства «ЗІМ», генерального підрядника ПРАТ «АБІНБЕВ ЕФЕС УКРАЇНА», що здійснює обслуговування та ремонт обладнання та технологічних мереж відповідно до Договору №4600067609 Стандур С.Ю.



[Signature]
підпис

« 21 » грудня 2023 р.
дата