

КИНЕТИКА КОРРОЗИИ БЕЛОЙ ЖЕСТИ В МОДЕЛЬНЫХ СРЕДАХ, ИМИТИРУЮЩИХ ОВОЩНЫЕ КОНСЕРВЫ

Бессараб О.В., Платонова Т.Ф., канд. техн. наук, Протункевич И.В.

Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования – филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, Российская Федерация, г. Видное

Аннотация. Коррозия внутренней поверхности металлической упаковки является одним из факторов, оказывающих влияние на качество консервов. Целью настоящей работы являлось изучение кинетики коррозии ЭЖК в растворах щавелевой и лимонной кислот, а также их смесей. Скорость коррозии измеряли при помощи коррозиметра «Эксперт-004». Наиболее агрессивными являются 0,25 и 0,50 % растворы щавелевой кислоты и 0,25 % и 0,50 % растворы лимонной кислоты. Исходя из этого, был выбран состав двухкомпонентных растворов. Путём математической обработки экспериментальных данных было установлено, что наиболее агрессивным является двухкомпонентный раствор, содержащий 0,40 % лимонной кислоты и 0,30 % щавелевой кислоты, что подтверждается экспериментальным данным.

Ключевые слова. Модельная среда, щавелевая кислота, лимонная кислота, белая консервная жесть, скорость коррозии, консервы.

TINPLATE CORROSION KINETICS IN MODEL MEDIA, SIMULATED CANNED VEGETABLES

Bessarab O.V., Platonova T.F., Cand. Sc. (Tech.), Protunkevitch I.V.

All-Russian Research Institute of Canning Technology –
Branch of FSBSI «V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems» of
RAS, Russian Federation, Vidnoe

Abstract. The internal corrosion the metal packaging is one of the factors affecting the canned food quality. The purpose of this work was to study the tinsplate corrosion kinetics in solutions of oxalic and citric acids, as well as their compositions. The corrosion rate was measured using an «Expert-004» corrosion-meter. The most aggressive are 0.25 and 0.50 % solutions of oxalic acid and 0.25 % and 0.50 % solutions of citric acid. On this basis, the composition of two-component solutions was chosen. By mathematical processing of experimental data, it was found that the most aggressive is a two-component solution containing 0.40 % citric acid and 0.30 % oxalic acid, which is confirmed by experimental data.

Keywords. Model medium, oxalic acid, citric acid, tinsplate, corrosion rate, canned food.

При выборе металлической упаковки необходимо учитывать её коррозионную устойчивость, т. к. коррозия внутренней поверхности является одним из факторов, оказывающих влияние на качество консервов в процессе хранения. Основными коррозионно-агрессивными веществами консервированных продуктов являются электролиты – органические кислоты (уксусная, лимонная, яблочная, щавелевая и др.) и их соли, а также поваренная соль. При контакте

электролитов с поверхностью металла протекает процесс электрохимической коррозии, в результате чего металл переходит в продукт, т.е. в процессе хранения консервов в жестяной упаковке происходит накопление солей железа и олова [1, 2].

В предыдущие годы в отделе применения тары ВНИИТеК (ВНИИКОП) была разработана классификация фруктовых и овощных консервов в зависимости от степени их коррозионной агрессивности, а также от их титруемой кислотности и содержания в них пищевой соли [3, 4]. Приведённая классификация не учитывает химическую природу кислот, входящих в состав консервов.

Целью настоящей работы являлось изучение кинетики коррозии белой консервной жести электролитического лужения (ЭЖК) в модельных средах, имитирующих овощные консервы – водных растворах щавелевой и лимонной кислот, а также их смесей. В качестве основного компонента модельных коррозионных сред была выбрана лимонная кислота, как наиболее распространённая – она содержится практически во всех овощах, а также применяется в качестве технологической добавки. Содержание лимонной кислоты в овощах составляет 0,1-0,5 %. Также в состав овощных консервов входит щавелевая кислота, в основном, в виде оксалатов. Наиболее высоким содержанием оксалатов (1,0-4,0 %) отличаются различные пряности, например, такие как, тмин, кардамон, имбирь и др. Ревень, щавель, свёкла, мангольд, петрушка содержат до 1,0 %. Томаты, баклажаны, брокколи, морковь, картофель, сельдерей, сладкий перец, фасоль содержат до 0,1 % оксалатов [5, 6].

В работе использовали следующие модельные коррозионные среды:

- водные растворы щавелевой кислоты с массовой долей 0,25 – 1,00 %;
- водные растворы лимонной кислоты с массовой долей 0,25 – 1,50 %;
- водные растворы, содержащие смесь лимонной и щавелевой кислот.

Скорость равномерной коррозии (K) измеряли методом поляризационного сопротивления по двухэлектродной схеме. Сущность метода заключается в создании внешней поляризации (разности потенциалов) между двумя одинаковыми пластинами металла (электродами), и измерении параметров тока, протекающего через раствор электролита. Скорость питтинговой (точечной) коррозии (P) определяли посредством амперометрии нулевого сопротивления, основанной на измерении плотности тока, протекающего между двумя электродами без внешней поляризации, т.е. в условиях самопроизвольного процесса [7].

Измерения проводили при помощи автоматического коррозиметра «Эксперт-004», обеспечивающего одновременное определение скоростей равномерной и питтинговой коррозии.

Испытания проводили в соответствии с методикой, разработанной во ВНИИТеК (ВНИИКОП) [8, 9]. Electroды представляют собой прямоугольные пластины белой консервной жести (ЭЖК), номинальная масса оловянного покрытия на контактной поверхности составляет 2,7 – 2,9 г/м². Продолжительность одного испытания – 7 суток; запись значений скоростей коррозии проводили в автоматическом режиме через каждые 4 часа.

По результатам измерений были построены графики, отражающие кинетику коррозионного процесса – изменение скоростей равномерной и питтинго-

вой коррозии ЭЖК в ходе испытания. Исходя из анализа графиков, были рассчитаны средние стационарные значения скоростей коррозии ЭЖК, характеризующие агрессивность коррозионных сред. Среднее стационарное значение скоростей равномерной и питтинговой коррозии рассчитывали по формуле:

$$\bar{V}_{\text{ст}} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{V}_i}{n}$$

где $\bar{V}_{\text{ст}}$ – среднее стационарное значение скорости равномерной ($\bar{K}_i$) или питтинговой ($\bar{P}_i$) коррозии, мкм/год;

V_i – значение скорости равномерной (K_i) или питтинговой (P_i) коррозии, измеренное в стационарном режиме, мкм/год;

n – количество измерений скорости равномерной или питтинговой коррозии в стационарном режиме.

Для оценки погрешности результатов испытаний были рассчитаны средние квадратические отклонения для средних стационарных значений скоростей равномерной и питтинговой коррозии (S_K и S_P).

Для двухкомпонентных коррозионных сред рассчитывали аддитивное значение стационарной скорости равномерной и питтинговой коррозии по формуле:

$$V_a = \frac{\omega_c * \bar{V}_c + \omega_o * \bar{V}_o}{\omega_c + \omega_o}$$

где V_a – аддитивное значение стационарной скорости равномерной (K_a) или питтинговой (P_a) коррозии для двухкомпонентного раствора, мкм/год;

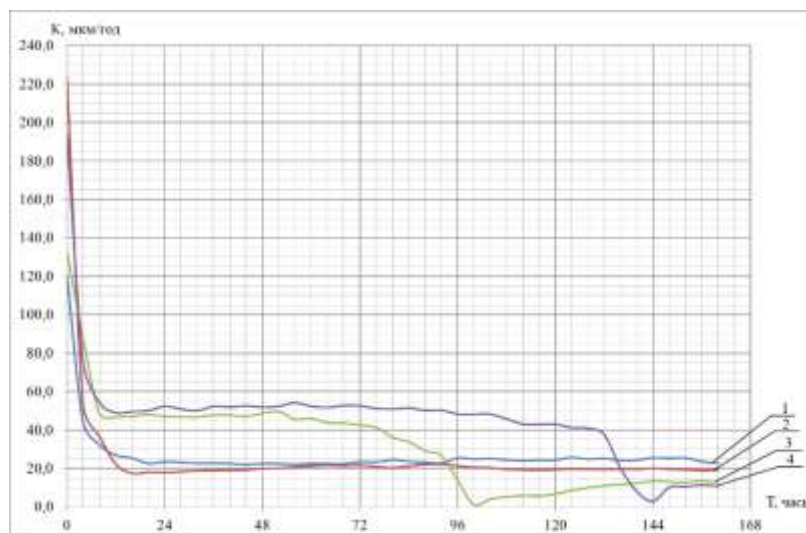
$\bar{V}_c$ – среднее стационарное значение скорости равномерной ($\bar{K}_c$) или питтинговой ($\bar{P}_c$) коррозии для раствора лимонной кислоты, мкм/год;

$\bar{V}_o$ – среднее стационарное значение скорости равномерной ($\bar{K}_o$) или питтинговой ($\bar{P}_o$) коррозии для раствора щавелевой кислоты, мкм/год;

ω_c – массовая доля лимонной кислоты в растворе, %

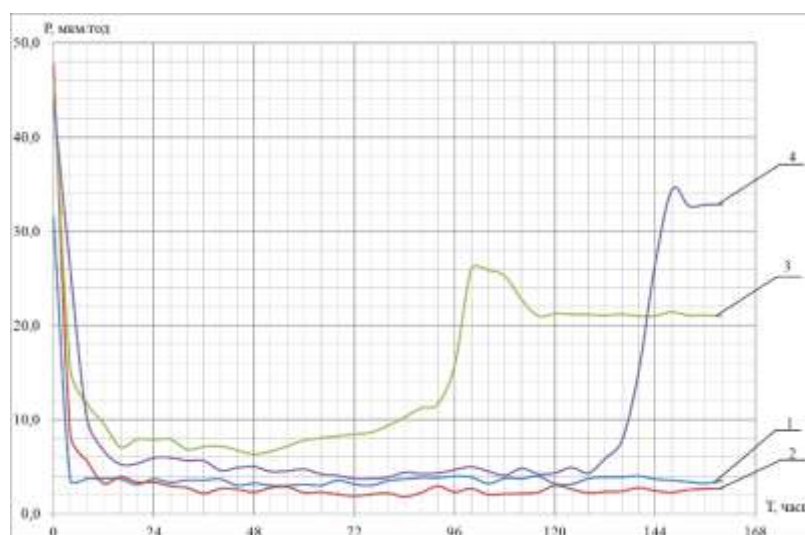
ω_o – массовая доля щавелевой кислоты в растворе, %.

На рисунках 1 и 2 представлены графики, отражающие кинетику коррозионного процесса ЭЖК при взаимодействии с растворами щавелевой кислоты.



1 – раствор с массовой долей 0,25 %; 2 – раствор с массовой долей 0,50 %;
3 – раствор с массовой долей 0,75 %; 4 – раствор с массовой долей 1,00 %

Рисунок 1. Кинетика скорости равномерной коррозии ЭЖК при взаимодействии с растворами щавелевой кислоты



1 – раствор с массовой долей 0,25 %; 2 – раствор с массовой долей 0,50 %;
3 – раствор с массовой долей 0,75 %; 4 – раствор с массовой долей 1,00 %

Рисунок 2. Кинетика скорости питтинговой коррозии ЭЖК при взаимодействии с растворами щавелевой кислоты

Как видно из рисунков 1 и 2, для 0,25 % и 0,50 % растворов щавелевой кислоты в начале испытания наблюдается максимальная скорость равномерной и питтинговой коррозии ЭЖК, которая в течение 4-16 часов снижается до стационарного значения. Такой характер процесса объясняется накоплением на поверхности металла нерастворимых и труднорастворимых продуктов коррозии – преимущественно оксалатов олова. Для 0,75 % и 1,00 % растворов щавелевой кислоты в начале испытания наблюдается максимальная скорость равно-

мерной коррозии, которая в течение 8-12 часов снижается до 48-51 мкм/год. В течение последующих 48-72 часов скорость коррозии не изменяется, а затем в течение 8-12 часов наблюдается её снижение до минимального значения. Затем, в течение 4 часов происходит увеличение скорости коррозии и устанавливается стационарный режим. Скорость питтинговой коррозии в начале испытания имеет максимальное значение; в течение 16 часов скорость снижается до значения 5-7 мкм/год. В течение последующих 56-112 часов значение скорости питтинговой коррозии практически не изменяется, а затем наблюдается её увеличение и установление стационарного режима. Такой характер процесса объясняется осаждением оксалатов в начальном периоде и последующим их частичным растворением вследствие образования комплексных ионов $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ [10].

Параметры процесса коррозии ЭЖК при взаимодействии с растворами щавелевой кислоты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры процесса коррозии ЭЖК при взаимодействии с растворами щавелевой кислоты

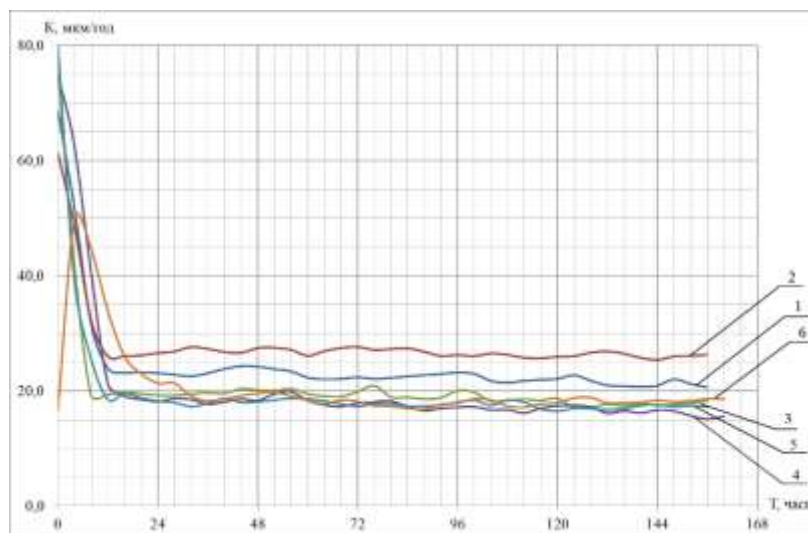
Массовая доля щавелевой кислоты, %	Параметры процесса коррозии			
	равномерной		питтинговой	
	$\bar{K}_{\text{ст}} \pm S_K$, мкм/год	n	$\bar{P}_{\text{ст}} \pm S_P$, мкм/год	n
0,25	$23,83 \pm 1,24$	38	$3,53 \pm 0,32$	40
0,50	$19,87 \pm 1,17$	37	$2,54 \pm 0,45$	38
0,75	$12,56 \pm 0,86$	8	$21,26 \pm 0,47$	13
1,00	$10,71 \pm 0,49$	4	$32,80 \pm 0,08$	4

Из данных таблицы 1 видно, что для 0,25 и 0,50 % растворов щавелевой кислоты стационарные значения скоростей равномерной коррозии в 7-7,5 раз больше стационарных значений скоростей питтинга т.е. процесс характеризуется как равномерная коррозия.

Для 0,75 и 1,00 % растворов щавелевой кислоты после установления стационарного режима скорость питтинговой коррозии в 1,5-3 раза превышает скорость равномерной коррозии, т.е. процесс характеризуется как равномерная коррозия с частичным питтингом.

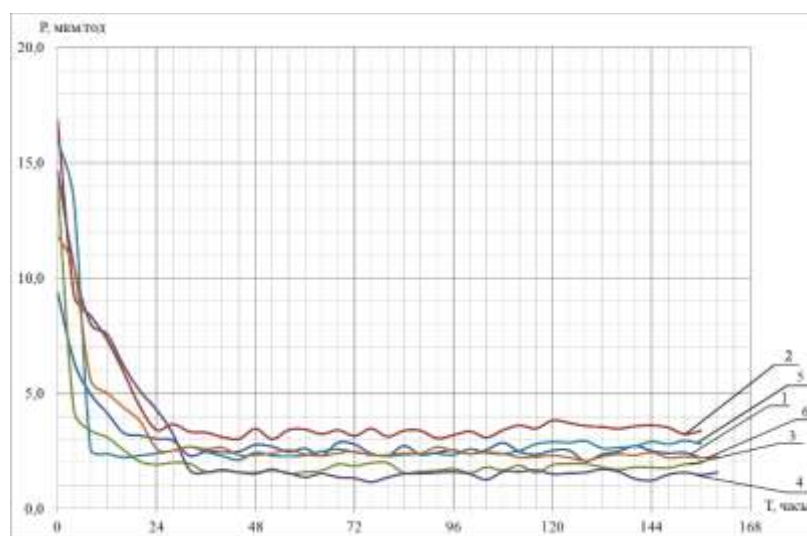
Исходя из средних стационарных значений скорости равномерной коррозии, наибольшей агрессивностью по отношению к ЭЖК обладает раствор щавелевой кислоты с массовой долей 0,25 %, а наименьшей – 1,00 % раствор (таблица 1). Это объясняется уменьшением степени диссоциации молекул при увеличении концентрации кислоты в растворе, что следует из закона разбавления Оствальда.

На рисунках 3 и 4 представлены графики, отражающие кинетику коррозионного процесса ЭЖК при взаимодействии с растворами лимонной кислоты.



1 – раствор с массовой долей 0,25 %; 2 – раствор с массовой долей 0,50 %;
 3 – раствор с массовой долей 0,75 %; 4 – раствор с массовой долей 1,00 %;
 5 – раствор с массовой долей 1,25 %; 6 – раствор с массовой долей 1,50 %

Рисунок 3. Кинетика скорости равномерной коррозии ЭЖК при взаимодействии с растворами лимонной кислоты



1 – раствор с массовой долей 0,25 %; 2 – раствор с массовой долей 0,50 %;
 3 – раствор с массовой долей 0,75 %; 4 – раствор с массовой долей 1,00 %;
 5 – раствор с массовой долей 1,25 %; 6 – раствор с массовой долей 1,50 %

Рисунок 4. Кинетика скорости питтинговой коррозии ЭЖК при взаимодействии с растворами лимонной кислоты

Из рисунков 3 и 4 видно, что для 0,25-1,25 % растворов лимонной кислоты в начале испытания наблюдается максимальная скорость равномерной и питтинговой коррозии которая в течение 8-32 часов снижается до стационарного значения, что связано с осаждением на поверхность металла нерастворимых гидроксидов олова и железа, образующихся вследствие гидролиза цитратов.

Для 1,50 % раствора в течение 4 часов от начала испытания скорость равномерной коррозии увеличивается с 16,71 до 50,10 мкм/год, затем в течение 32 часов снижается до стационарного значения. Такая кинетика процесса объясняется растворением пассивационной плёнки (соединений хрома) и последующим заполнением поверхности жести нерастворимыми продуктами коррозии.

Параметры процесса коррозии ЭЖК при взаимодействии с растворами лимонной кислоты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Параметры процесса коррозии ЭЖК при взаимодействии с растворами лимонной кислоты

Массовая доля лимонной кислоты, %	Параметры процесса коррозии			
	равномерной		питтинговой	
	$\bar{K}_{ст} \pm S_K$, мкм/год	n	$\bar{P}_{ст} \pm S_P$, мкм/год	n
0,25	$22,42 \pm 0,99$	37	$2,57 \pm 0,27$	36
0,50	$26,56 \pm 0,62$	37	$3,93 \pm 0,21$	34
0,75	$18,94 \pm 0,97$	38	$1,78 \pm 0,17$	35
1,00	$17,42 \pm 1,10$	37	$1,52 \pm 0,14$	33
1,25	$17,78 \pm 0,68$	37	$2,53 \pm 0,23$	38
1,50	$18,21 \pm 0,71$	33	$2,39 \pm 0,15$	35

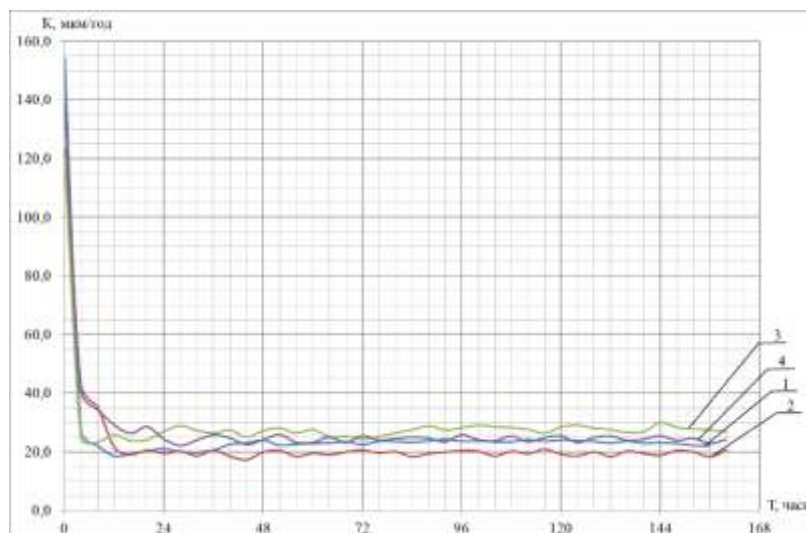
Из данных таблицы 2 видно, что для растворов лимонной кислоты стационарные значения скоростей равномерной коррозии в 7-11 раз больше стационарных значений скоростей питтинговой коррозии, т.е. процесс характеризуется как равномерная коррозия.

Исходя из средних стационарных значений скорости равномерной коррозии, наибольшей агрессивностью по отношению к ЭЖК обладает раствор лимонной кислоты с массовой долей 0,50 %. Для 0,75-1,50 % растворов стационарное значение скорости равномерной коррозии практически не изменяется при увеличении концентрации, что связано с уменьшением степени диссоциации кислоты в растворе [11].

С учётом результатов, полученных для однокомпонентных растворов, были выбраны двухкомпонентные коррозионные среды следующего состава:

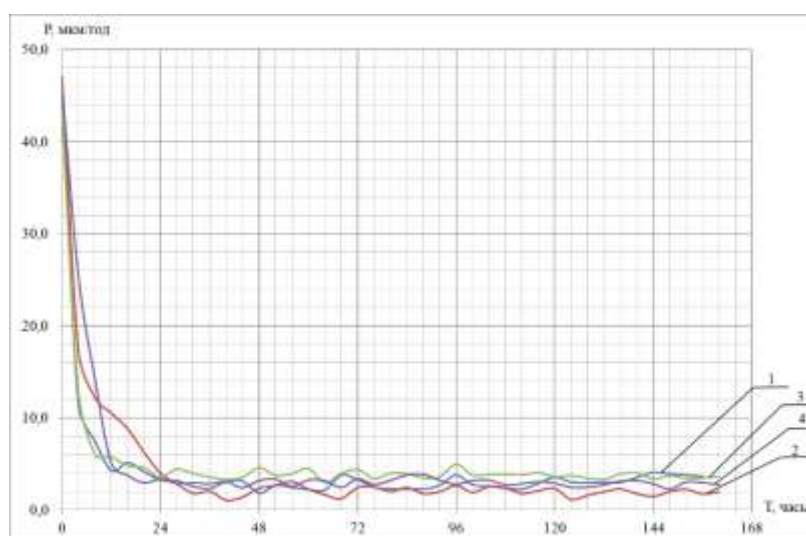
- 0,25 % лимонной кислоты + 0,25 % щавелевой кислоты;
- 0,25 % лимонной кислоты + 0,50 % щавелевой кислоты;
- 0,50 % лимонной кислоты + 0,25 % щавелевой кислоты;
- 0,50 % лимонной кислоты + 0,50 % щавелевой кислоты.

На рисунках 5 и 6 представлены графики, отражающие кинетику коррозионного процесса при взаимодействии ЭЖК с двухкомпонентными коррозионными средами.



- 1 – 0,25 % лимонной кислоты + 0,25 % щавелевой кислоты;
 2 – 0,25 % лимонной кислоты + 0,50 % щавелевой кислоты;
 3 – 0,50 % лимонной кислоты + 0,25 % щавелевой кислоты;
 4 – 0,50 % лимонной кислоты + 0,50 % щавелевой кислоты

Рисунок 5. Кинетика скорости равномерной коррозии ЭЖК при взаимодействии с двухкомпонентными средами



- 1 – 0,25 % лимонной кислоты + 0,25 % щавелевой кислоты;
 2 – 0,25 % лимонной кислоты + 0,50 % щавелевой кислоты;
 3 – 0,50 % лимонной кислоты + 0,25 % щавелевой кислоты;
 4 – 0,50 % лимонной кислоты + 0,50 % щавелевой кислоты

Рисунок 6. Кинетика скорости питтинговой коррозии ЭЖК при взаимодействии с двухкомпонентными средами

Из рисунков 5 и 6 видно, что в начале испытания скорость равномерной и питтинговой коррозии имеет максимальное значение, стационарный режим устанавливается в течение 4-28 часов. т. е. кинетика скорости коррозии аналогична кинетике процесса при взаимодействии с однокомпонентными растворами.

Параметры процесса коррозии ЭЖК при взаимодействии с двухкомпонентными средами приведены в таблице 3.

Таблица 3

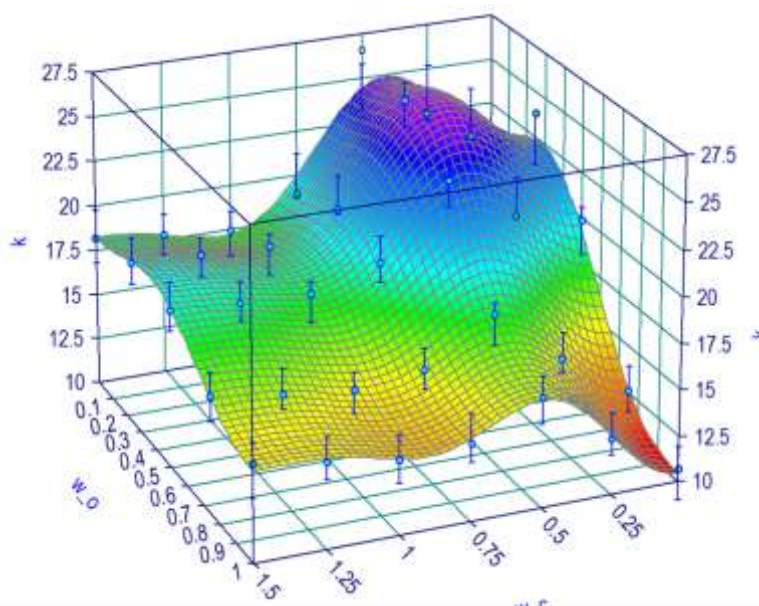
Параметры процесса коррозии ЭЖК при взаимодействии с двухкомпонентными модельными средами

Состав коррозионной среды	Параметры процесса коррозии					
	равномерной			питтинговой		
	K_a , мкм/год	$\bar{K}_{ст} \pm S_K$, мкм/год	n	P_a , мкм/год	$\bar{P}_{ст} \pm S_P$, мкм/год	n
0,25 % л. к. ¹ + 0,25 % щ. к. ²	23,13	22,58 ± 1,44	38	3,05	2,91 ± 0,61	34
0,25 % л. к. ¹ + 0,50 % щ. к. ²	20,72	19,56 ± 0,92	38	2,55	2,04 ± 0,48	34
0,50 % л. к. ¹ + 0,25 % щ. к. ²	25,65	26,93 ± 1,61	40	3,80	3,85 ± 0,45	37
0,50 % л. к. ¹ + 0,50 % щ. к. ²	23,22	24,43 ± 1,22	37	3,24	3,00 ± 0,38	37
Сокращения: 1 – лимонная кислота; 2 – щавелевая кислота						

Из таблицы 3 видно, что для двухкомпонентных растворов средние стационарные значения скорости равномерной коррозии в 7-10 раз больше средних стационарных значений скорости питтинговой коррозии, т.е. процесс характеризуется как равномерная коррозия.

Также из таблицы 3 видно, что средние экспериментальные значения стационарных скоростей равномерной и питтинговой коррозии соответствуют рассчитанным аддитивным значениям. При этом начальные скорости равномерной и питтинговой коррозии близки к соответствующим значениям для соответствующих растворов щавелевой кислоты (рисунки 1, 2, 5, 6). Таким образом, в начале испытания кинетика процесса формируется за счёт действия щавелевой кислоты, а в стационарном режиме – за счёт аддитивного эффекта.

На основании экспериментальных данных для растворов лимонной и щавелевой кислот были рассчитаны аддитивные значения стационарных скоростей равномерной коррозии для двухкомпонентных сред и посредством программы Table Curve 3D построена поверхность (рисунок 7).



w_c – массовая доля лимонной кислоты в растворе (%);
 w_o – массовая доля щавелевой кислоты в растворе (%);
 k – скорость равномерной коррозии (мкм/год)

Рисунок 7. Аддитивные значения стационарной скорости равномерной коррозии

Путём математической обработки было установлено, что максимальное значение стационарной скорости равномерной коррозии соответствует двухкомпонентной среде, содержащей 0,40 % лимонной кислоты и 0,30 % щавелевой кислоты, т.е. такая среда является наиболее агрессивной по отношению к ЭЖК. Это подтверждается экспериментальным данным – среднее стационарное значение скорости равномерной коррозии для данной среды составляет $28,18 \pm 1,91$ мкм/год.

Литература

1. Семёнова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М: Физматлит, 2010. 416 с.
2. Abdel-Rahman N. A.-G. Tin-plate Corrosion in Canned Foods // Journal of Global Biosciences. 2015. V. 4. № 7. P. 2966-2971.
3. Андрющенко Е.А., Товстоко́ра Н.С. Классификация фруктовых соков и компотов по степени их коррозионной агрессивности // Пищевая промышленность. 1986. № 11. С. 48-49.
4. Шавырин В.А., Товстоко́ра Н.С., Чавчанидзе А.Ш., Тимофеева Н.Ю., Базаркин А.Ю., Розенблат И.Е. Соответствие между десятибалльной шкалой коррозионной стойкости металлических тарных материалов и классификацией консервов по степени коррозионной агрессивности. // Практика противокоррозионной защиты. 2011. № 1. С. 56-60.

5. Abdel-Moemin A.R. Oxalate Content of Egyptian Grown Fruits and Vegetables and Daily Common Herbs // Journal of Food Research. 2014. V. 3. № 3. Pp. 66-77; DOI:10.5539/jfr.v3n3p66
6. Нечаев А.П., Траубенберг С.Е, Кочеткова А.А., Колпакова В.В., Витол И.С, Кобелева И.Б. Пищевая химия. СПб: ГИОРД, 2015. 672 с.
7. Ануфриев Н.Г. Применение методов поляризационного сопротивления и амперометрии нулевого сопротивления для изучения коррозионного поведения металлов в водных средах // Практика противокоррозионной защиты. 2003. № 4. С. 10 – 13.
8. Андриященко Е.А. [и др.] Оценка коррозионной агрессивности консервных сред методом поляризационного сопротивления // Защита металлов. Т. 23. 1987. № 5, С. 862-865.
9. Шавырин В.А., Базаркин А.Ю., Чавчанидзе А.Ш., Тимофеева Н.Ю. Экспресс-метод коррозионных испытаний консервных банок // Продукты длительного хранения. 2009. № 3. С. 12-14.
10. Характерные и специфические реакции катионов олова / Портал медицинских лекций. URL: <https://medlec.org/lek2-50007.html> (дата обращения 2018-12-19).
11. Кварацхелия Р.К., Кварацхелия Е.Р. О диссоциации слабых двух- и трехосновных органических кислот, участвующих в цикле Кребса // Электрохимия. 2009. Т. 45, № 2. С. 235-238.