

КОРРОЗИОННАЯ АГРЕССИВНОСТЬ РАСТВОРОВ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ, ИМИТИРУЮЩИХ ОВОЩНЫЕ КОНСЕРВЫ

О.В. Бессараб, Т.Ф. Платонова, И.В. Протункевич

*ВНИИТеК – филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН,
г. Видное, Россия*

При выборе металлической упаковки для овощных консервов целесообразно учитывать их коррозионную агрессивность, так как коррозия внутренней поверхности является одним из факторов, оказывающих влияние на качество продукции в процессе хранения. Основными коррозионно-агрессивными веществами овощных консервов являются органические кислоты и их соли. Для рационализации коррозионных испытаний металлических упаковочных материалов пищевые продукты целесообразно заменять модельными средами – растворами органических кислот. Целью настоящей работы являлось изучение кинетики коррозии белой консервной жести электролитического лужения (ЭЖК) в модельных средах – водных растворах щавелевой кислоты концентрацией 0,25–1,00 %. Скорость равномерной коррозии измеряли методом линейного поляризационного сопротивления, питтинговой коррозии – амперометрии нулевого сопротивления. Испытания проводили при помощи коррозиметра «Эксперт-004», по двухэлектродной схеме. Для растворов щавелевой кислоты концентрацией 0,25 и 0,50 % в начале испытания наблюдаются максимальные значения скоростей равномерной и питтинговой коррозии, которые в течение 4–16 часов снижаются до стационарного значения. Процесс характеризуется как равномерная коррозия, так как стационарная скорость питтинга в 7–8 раз меньше скорости равномерной коррозии (2,54–3,53 и 19,87–23,83 мкм/год, соответственно). Для растворов концентрацией 0,75 и 1,00 % в течение 4–12 часов от начала испытания значения скоростей равномерной коррозии и питтинга устанавливаются на уровне 48–51 и 5–7 мкм/год, соответственно. Затем, после 48–72 часов скорость равномерной коррозии достигает минимального значения 1,04–2,95 мкм/год, а затем увеличивается до стационарного значения (10,71–12,56 мкм/год). Скорость питтинга после 96–104 часов увеличивается до стационарного значения (21,26–32,80 мкм/год). По результатам исследований было установлено, что растворы щавелевой кислоты концентрацией 0,25 и 0,50 % являются наиболее коррозионно-агрессивными по отношению к ЭЖК – их целесообразно использовать в качестве компонентов модельных сред для коррозионных испытаний.

Ключевые слова: белая консервная жесь, модельная среда, щавелевая кислота, скорость коррозии, равномерная коррозия, питтинговая коррозия, метод поляризационного сопротивления, амперометрия нулевого сопротивления, коррозиметр «Эксперт-004», овощные консервы.

Введение

Одним из факторов, оказывающих влияние на качество консервированных продуктов, является коррозия внутренней поверхности металлической упаковки. При контакте консервов, содержащих органические кислоты, с поверхностью металлической упаковки на границе раздела фаз протекает процесс электрохимической коррозии [1]. При этом одновременно происходят реакции анодного окисления металла и катодного восстановления ионов электролита, в результате чего металл переходит в продукт, т. е. в процессе хранения консервов в жестяной упаковке происходит накопление солей железа и олова,

что приводит к ухудшению качества продукта и, следовательно, является фактором ограничения срока годности [2].

Таким образом, при выборе металлической упаковки необходимо учитывать коррозионную агрессивность пищевых сред. Для рационализации коррозионных испытаний консервированные продукты целесообразно заменять модельными средами – водными растворами органических кислот, что решает несколько задач:

- упрощение процедуры подготовки к испытаниям;
- снижение временных и материальных затрат;

– обеспечение воспроизводимости результатов, так как модельные среды обладают стабильным химическим составом.

Соли щавелевой кислоты – оксалаты присутствуют в различном растительном сырье. Наиболее высоким содержанием (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 [3, 4]. Наиболее распространённые консервы, содержащие щавелевую кислоту – томатная паста, консервированные томаты, овощные и рыбные консервы в томатной заливке, а также содержащие различные пряности.

Оксалаты олова и железа, как и оксалаты кобальта и никеля, практически нерастворимы в воде, но при взаимодействии с избытком щавелевой кислоты образуют растворимые соединения, содержащие комплексные ионы $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ [5–7]. В растворах щавелевой кислоты концентрацией 10^{-1} и 10^{-2} М (0,9 и 0,09 %) стальной электрод имеет положительный потенциал, а в более разбавленных растворах (10^{-3} – 10^{-5} М) – отрицательный [8]. Целью настоящей работы являлось изучение коррозионной агрессивности модельных сред, имитирующих овощные консервы – водных растворов щавелевой кислоты, по отношению к белой консервной жести электролитического лужения (ЭЖК).

Объекты и методы исследования

В настоящей работе в качестве модельных сред использовали – водные растворы щавелевой кислоты концентрацией 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00 %.

Скорость равномерной коррозии определяли методом поляризационного сопротивления, основанном на создании постоянной разности потенциалов (внешней поляризации) между двумя одинаковыми электродами (пластинами жести) и измерении силы возникающего при этом тока. Скорость питтинговой коррозии определяли посредством амперометрии нулевого сопротивления, основанной на измерении плотности тока, протекающего между электродами в условиях самопроизвольного процесса, т. е. без внешней поляризации [9–11]. Измерения проводили по методике, разработанной во ВНИИКОП при помощи универсального автоматического коррозиметра «Эксперт-004» по двухэлектродной

схеме, при величине поляризующего импульса 10 мВ. Коррозионная ячейка состоит из стеклянного цилиндра диаметром 40 мм, двух одинаковых пластин жести (электродов), двух уплотнительных прокладок из полимерного материала и фиксирующего устройства [12–14].

Электроды представляют собой прямоугольные пластины белой консервной жести электролитического лужения (ЭЖК) размером 60×120 мм; масса оловянного покрытия на поверхности, контактирующей с электролитом составляет 2,7–2,9 г/м², что соответствует I классу покрытия по ГОСТ 13345.

Продолжительность одного испытания – 7 суток (160–168 часов); запись значений скоростей равномерной и питтинговой коррозии проводили в автоматическом режиме через каждые 4 часа.

Результаты исследований

По результатам измерений были получены графики, отражающие кинетику коррозионного процесса – изменение скоростей равномерной и питтинговой коррозии ЭЖК в течение испытания. Исходя из анализа полученных кривых, были рассчитаны средние стационарные значения скоростей коррозии ЭЖК, характеризующие коррозионную агрессивность модельных сред – растворов щавелевой кислоты.

На рис. 1 и 2 представлены графики изменения скоростей равномерной и питтинговой коррозии в процессе испытания.

Как видно из рис. 1, для растворов щавелевой кислоты концентрацией 0,25 и 0,50 % в начале испытания наблюдается максимальная скорость равномерной коррозии ЭЖК, которая в течение 8–16 часов снижается до стационарного значения. Такой характер процесса объясняется накоплением на поверхности жести нерастворимых продуктов коррозии (преимущественно оксалатов олова).

Для растворов концентрацией 0,75 и 1,00 % в начале испытания наблюдается максимальная скорость равномерной 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 (1,04 мкм/год для 0,75 % раствора и 2,95 мкм/год для 1,00 % раствора). Затем, в течение 4 часов происходит увеличение скорости коррозии и устанавливается стационарный режим. Такой

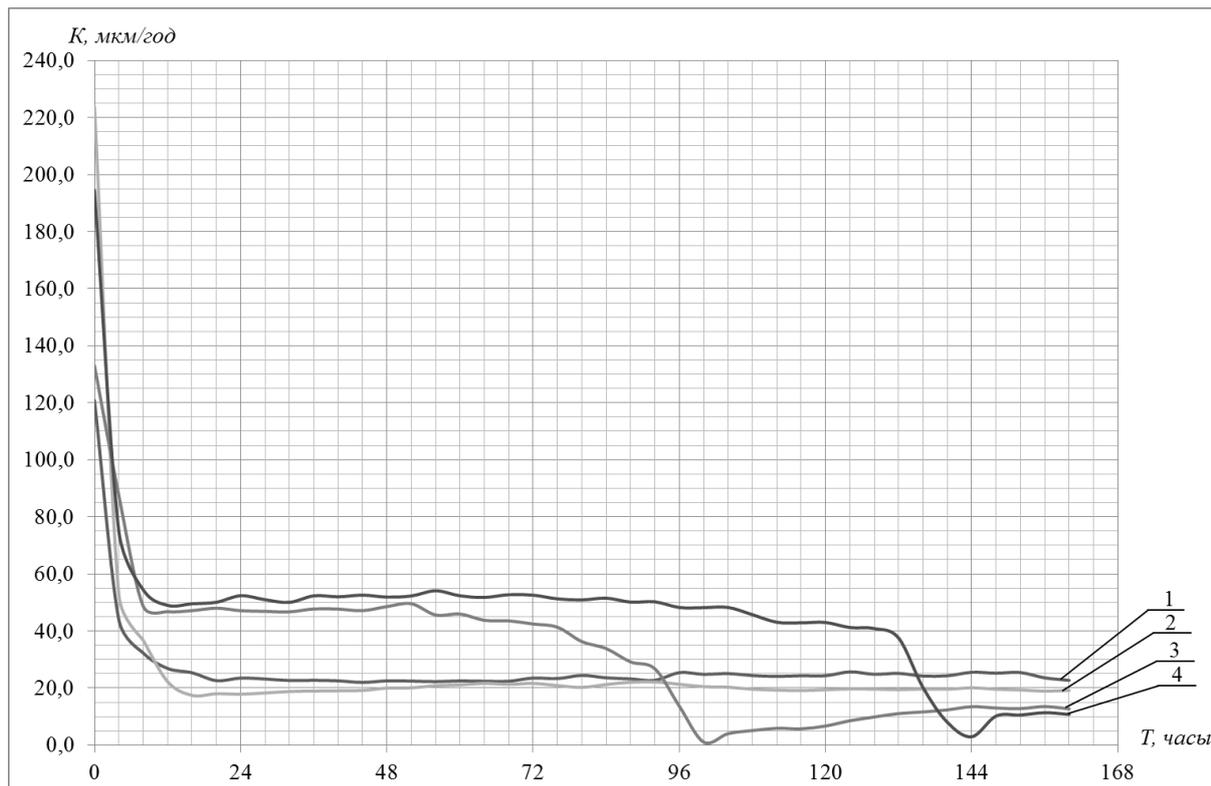


Рис. 1. Кинетика скорости равномерной коррозии ЭЖК: 1 – раствор концентрацией 0,25 %; 2 – раствор концентрацией 0,50 %; 3 – раствор концентрацией 0,75 %; 4 – раствор концентрацией 1,00 %

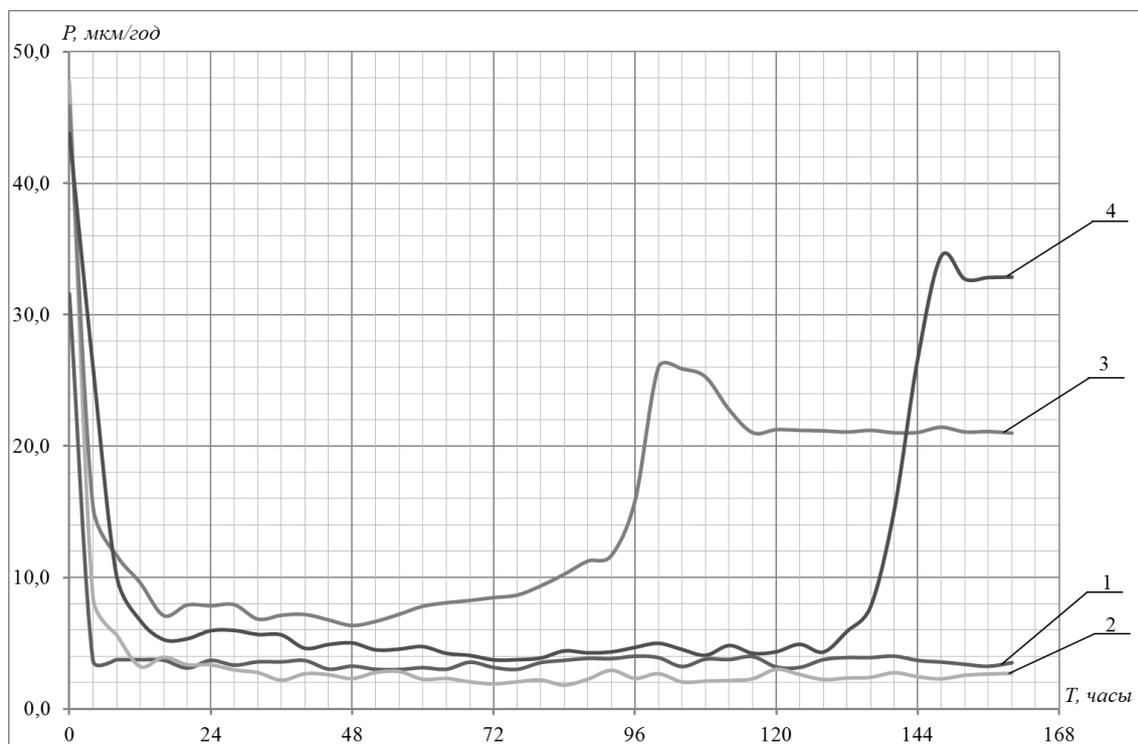


Рис. 2. Кинетика скорости питтинговой коррозии ЭЖК: 1 – раствор концентрацией 0,25 %; 2 – раствор концентрацией 0,50 %; 3 – раствор концентрацией 0,75 %; 4 – раствор концентрацией 1,00 %

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 $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$.

Как видно из рис. 2, для растворов концентрацией 0,25 и 0,50 % характер изменения скорости питтинга аналогичен характеру изменения скорости равномерной коррозии: в начале испытания наблюдается максимальная скорость питтинга, которая в течение 4–12 часов снижается до стационарного значения. Для растворов концентрацией 0,75 и 1,00 % через 4–8 часов от начала испытания скорость снижается до 5–7 мкм/год. В течение последующих 96–104 часов значение скорости питтинга не изменяется, а затем наблюдается её увеличение и установление стационарного режима.

В таблице приведены средние стационарные значения скоростей равномерной и питтинговой коррозии белой консервной жести в растворах щавелевой кислоты.

Средние стационарные значения скоростей равномерной и питтинговой коррозии ЭЖК в растворах щавелевой кислоты

Концентрация раствора, %	Скорость равномерной коррозии, К, мкм/год	Скорость питтинговой коррозии, Р, мкм/год
0,25	23,83	3,53
0,50	19,87	2,54
0,75	12,56	21,26
1,00	10,71	32,80

Как видно из таблицы, для растворов концентрацией 0,25 и 0,50 % стационарные значения скоростей равномерной коррозии в 7–7,5 раз больше стационарных значений скоростей питтинга т. е. процесс характеризуется как равномерная коррозия.

Для растворов концентрацией 0,75 и 1,00 % в начальном периоде испытания скорость равномерной коррозии в 7–10 раз больше скорости питтинга, т. е. процесс характеризуется как равномерная коррозия. После установления стационарного режима скорость питтинговой коррозии в 1,5–3 раза превышает скорость равномерной коррозии, т. е. процесс характеризуется как равномерная коррозия с очагами питтинга.

Из таблицы также видно, что наибольшей коррозионной агрессивностью обладает раствор щавелевой кислоты концентрацией 0,25 %, а наименьшей – 1,00 % раствор, что объясняется уменьшением степени диссоциации молекул при увеличении концентрации кислоты в растворе, исходя из закона разбавления Оствальда [15].

Поскольку металлическая упаковка предназначена для продуктов длительного хранения, в качестве компонентов модельных сред для коррозионных исследований целесообразно применять 0,25 и 0,50 % растворы, как более агрессивные по сравнению с растворами бо́льших концентраций.

Выводы

По результатам проведённого исследования было установлено, что:

- 1) для водных растворов щавелевой кислоты при увеличении концентрации наблюдается уменьшение их коррозионной агрессивности по отношению к белой консервной жести электролитического лужения;
- 2) для растворов концентрацией 0,25 и 0,50 % в стационарном режиме процесс имеет характер равномерной коррозии практически без питтинга, а для растворов концентрацией 0,75 и 1,00 % – с частичным питтингом
- 3) водные растворы щавелевой кислоты концентрацией 0,25 и 0,50%, как наиболее агрессивные, целесообразно использовать в качестве компонентов модельных сред, имитирующих овощные консервы.

Литература

1. Семёнова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – М.: Физматлит, 2010. – 416 с.
2. Abdel-Rahman N.A.-G. Tin-plate Corrosion in Canned Foods // *Journal of Global Biosciences*. – 2015. – Vol. 4, № 7. – P. 2966–2971.
3. Abdel-Moemin A.R. Oxalate Content of Egyptian Grown Fruits and Vegetables and Daily Common Herbs [Содержание оксалатов в египетских фруктах, овощах и пряных травах] // *Journal of Food Research*. – 2014. – Vol. 3, № 3. – P. 66–77.
4. Нечаев, А.П. Пищевая химия / А.П. Нечаев, С.Е. Траубенберг, А.А. Кочеткова и др. – СПб.: ГИОРД, 2015. – 672 с.
5. Шейхет, Ф.И. Материаловедение химикатов, красителей и моющих средств /

Ф.И. Шейхет. – М.: Легкая индустрия, 1969. – 324 с.

6. Семёнова, М.Г. Комплексоны кобальта(II) и никеля(II) в водных растворах щавелевой кислоты / М.Г. Семёнова, В.И. Корнев // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2010. – Т. 12, № 1. – С. 131–138.

7. Характерные и специфические реакции катионов олова. – <https://medlec.org/lek2-50007.html> (дата обращения 30.10.2018).

8. Gouda, V.K. *The Corrosion Behaviour in Organic Acid Solutions -II. A Steel Electrode* / V.K. Gouda, S.M. Abd El Wahaab, E.M. Ibrahim // *Corrosion Science*. – 1980. – Vol. 20. – P. 1091–1099.

9. Ануфриев, Н.Г. Применение методов поляризационного сопротивления и амперометрии нулевого сопротивления для изучения коррозионного поведения металлов в водных средах / Н.Г. Ануфриев // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2003. – № 4. – С. 10–13.

10. Чавчанидзе, А.Ш. Электрохимические исследования коррозионной стойкости металлических материалов в пищевых средах / А.Ш. Чавчанидзе, А.Г. Ракоч, Н.Ю. Тимофеева, А.Ю. Базаркин // *Коррозия: материалы, защита*. – 2008. – № 12. – С. 10–16.

11. Ануфриев, Н.Г. Новые возможности

применения метода линейного поляризационного сопротивления в коррозионных исследованиях и на практике // *Коррозия: материалы, защита*. – 2012. – № 1. – С. 36–43.

12. Andryushchenko E.A. *Evaluation of the Corrosion Aggressiveness of Preserving Media by the Polarization Resistance Method* / E.A. Andryushchenko, Y.G. Kotlov, S.G. Polyakov et al. // *Protection Of Metals*. – 1988. – Vol. 23, № 5. – P. 636–638.

13. Розенблат, И.Е. Разработка научных и практических основ технологии увеличения сроков годности плодоовощных консервов в металлической таре с применением новых материалов: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.01 / И.Е. Розенблат; [Место защиты: Воронеж. гос. ун-т инж. технологий]. – Видное, 2014. – 215 с.

14. Петров, А.Н. Определение коррозионной стойкости внутренней поверхности жестяных банок для консервированных продуктов / А.Н. Петров, В.А. Шавырин, А.Ю. Базаркин, О.В. Бессараб // *Пищевая промышленность*. – 2013. – № 3. – С. 10–12.

15. Селезнев, К.А. Аналитическая химия. Качественный полумикроанализ и количественный анализ / К.А. Селезнев. – 3-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 1973. – 246 с.

Бессараб Ольга Владимировна, заведующий отделом тары и упаковки, Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН (г. Видное Московской обл.), upakovka@vniitek.ru

Платонова Татьяна Фёдоровна, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник отдела тары и упаковки, Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН (г. Видное Московской обл.), upakovka@vniitek.ru

Протункевич Ирина Викторовна, инженер-исследователь отдела тары и упаковки, Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН (г. Видное Московской обл.), upakovka@vniitek.ru

Поступила в редакцию 12 сентября 2018 г.

CORROSION AGGRESSIVENESS OF OXALIC ACID SOLUTIONS SIMULATING CANNED VEGETABLES

O.V. Bessarab, T.F. Platonova, I.V. Protunkevich

VNIITeK – Branch of Gorbatov Research Center for Food Systems, Vidnoe, Russian Federation

When choosing metal packaging for canned vegetables, it is advisable to take into account the corrosion aggressiveness, because corrosion of the inner surface is one of the factors affecting the products quality during storage. The main corrosion-aggressive substances in canned vegetables are organic acids and their salts. To rationalize the corrosion tests of metal-packaging materials, it is advisable to replace food with model media – solutions of organic acids. The objective of this work was to study the kinetics of corrosion of electrolytic tinplate in model media – aqueous solutions of oxalic acid with the concentration of 0.25–1.00 %. The rate of uniform corrosion was measured by the linear polarization resistance method, and of pitting corrosion – by zero resistance amperometry method. The experiments were carried out using Ekspert-004 corrosion-meter, according to a two-electrode scheme. For oxalic acid solutions with the concentration of 0.25 and 0.50 %, at the beginning of the experiment the maximum values of the uniform and pitting corrosion rates are observed, which drop to a steady value within 4–16 hours. The process is characterized as uniform corrosion, because the stationary pitting rate is 7–8 times less than the uniform corrosion rate (2.54–3.53 and 19.87–23.83 $\mu\text{m} / \text{year}$, respectively). For solutions with the concentration of 0.75 and 1.00% for 4–12 hours from the beginning of the experiment, the uniform corrosion and pitting rates values are set at 48–51 and 5–7 $\mu\text{m} / \text{year}$, respectively. Then, after 48–72 hours, the uniform corrosion rate reaches a minimum value of 1.04–2.95 $\mu\text{m} / \text{year}$, and then increases to a steady value (10.71–12.56 $\mu\text{m}/\text{year}$). The pitting rate after 96–104 hours increases to a steady value (21.26–32.8 $\mu\text{m}/\text{year}$). According to the results of research, it was found that oxalic acid solutions with the concentration of 0.25 and 0.50 % are the most corrosion-aggressive against tinplate - they should be used as components of model media for corrosion tests.

Keywords: tinplate, model medium, oxalic acid, corrosion rate, uniform corrosion, pitting corrosion, polarization resistance method, zero-resistance amperometry, Ekspert-004 corrosion-meter, canned vegetables.

References

1. Semenova I.V., Florianovich G.M., Khoroshilov A.V. *Korroziya i Zashchita ot Korrozii* [Corrosion and Corrosion Protection]. Moscow, 2010. 416 p.
2. Abdel-Rahman N.A.-G. Tin-plate Corrosion in Canned Foods . *Journal of Global Biosciences*, 2015, vol. 4, no. 7, pp. 2966–2971.
3. Abdel-Moemin A.R. Oxalate Content of Egyptian Grown Fruits and Vegetables and Daily Common Herbs. *Journal of Food Research*, 2014, vol. 3, no. 3, pp. 66–77. DOI: 10.5539/jfr.v3n3p66
4. Nechaev A.P., Traubenberg S.E., Kochetkova A.A., Kolpakova V.V., Vitol I.S., Kobeleva I.B. *Pishchevaya Khimiya* [Food Chemistry]. St. Petersburg, 2015. 672 p.
5. Sheykhet F.I. *Materialovedenie Khimikatov, Krasiteley i Moyushchikh Sredstv*. [Materials Science of Chemicals, Dyes and Detergents]. Moscow, 1969. 324 p.
6. Semenova M.G., Kornev V.I. [Complexes of Cobalt (II) and Nickel (II) in Oxalic Acid Aqueous Solutions]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopics], 2010, vol. 12, no. 1, pp. 131–138. (in Russ.)
7. *Kharakternye i spetsificheskie reaktsii kationov olova* [Characteristic and specific reactions of tin cations] Available at: <https://medlec.org/lek2-50007.html> (accessed 30.10.2018)
8. Gouda V.K., Abd El Wahaab S.M., Ibrahim E.M. The Corrosion Behaviour in Organic Acid Solutions-II. A Steel Electrode. *Corrosion Science*, 1980, vol. 20, pp. 1091–1099. DOI: 10.1016/0010-938X(80)90139-0
9. Anufriev N.G. [Application of the Polarization Resistance and Zero-resistance Amperometry Methods to Study the Metals Corrosion Behavior in Aqueous Media]. *Praktika protivokorroziionnoy zashchity* [Practice of Anticorrosive Protection], 2003, no. 4, pp. 10–13. (in Russ.)

10. Chavchanidze A.Sh., Rakoch A.G., Timofeeva N.Yu., Bazarkin A.Yu. [Electrochemical Studies of the Metallic Materials Corrosion Resistance in Food Environments]. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2008, no. 12, p. 10–16. (in Russ.)
11. Anufriev N.G. [New Possibilities of Applying the Linear Polarization Resistance Method in Corrosion Studies and in Practice]. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2012, no. 1, pp. 36–43. (in Russ.)
12. Andryushchenko E.A., Kotlov Y.G., Polyakov S.G., Robsman G.I., Tovstokora N.S. Evaluation of the Corrosion Aggressiveness of Preserving Media by the Polarization Resistance Method. *Protection Of Metals*, 1988, vol. 23, no. 5, pp. 636–638.
13. Rozenblat I.E. *Razrabotka nauchnykh i prakticheskikh osnov tekhnologii uvelicheniya srokov godnosti plodoovoshchnykh konservov v metallicheskoj tare s primeneniem novykh materialov* [Development of Scientific and Practical Bases of the Technology for Extending the Shelf Life of Canned Fruit and Vegetables in Metal Packaging Using New Materials: Thesis Candidate of Technical Sciences]. Vidnoe, 2014. 215 p.
14. Petrov A.N., Shavyrin V.A., Bazarkin A.Yu., Bessarab O.V. [Determination of Corrosion Resistance of Internal Surface of Cans for Canned Food]. *Pishchevaya promyshlennost'* [Food Industry], 2013, no. 3, pp. 10–12. (in Russ.)
15. Seleznev K.A. *Analiticheskaya khimiya. Kachestvennyy polumikroanaliz i kolichestvennyy analiz*. [Analytical Chemistry. Qualitative Semi-Microanalysis and Quantitative Analysis]. 3rd ed. Moscow, 1973. 246 p.

Olga V. Bessarab, Head of the Office for Containers and Packaging, All-Russian Research-and-Development Institute of Preservation Technologies, a Branch of Federal State State-funded Scientific Institution V.M. Gorbатов Federal Scientific Centre for Food Systems of the Russian Academy of Sciences, Vidnoe, the Moscow Region, upakovka@vniitek.ru

Tat'yana F. Platonova, Candidate of Sciences (Engineering), leading research fellow at the Office for Containers and Packaging, All-Russian Research-and-Development Institute of Preservation Technologies, a Branch of Federal State State-funded Scientific Institution V.M. Gorbатов Federal Scientific Centre for Food Systems of the Russian Academy of Sciences, Vidnoe, the Moscow Region, upakovka@vniitek.ru

Irina V. Protunkevich, research engineer at the Office for Containers and Packaging, All-Russian Research-and-Development Institute of Preservation Technologies, a Branch of Federal State State-funded Scientific Institution V.M. Gorbатов Federal Scientific Centre for Food Systems of the Russian Academy of Sciences, Vidnoe, the Moscow Region, upakovka@vniitek.ru

Received September 12, 2018

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Бессараб, О.В. Коррозионная агрессивность растворов щавелевой кислоты, имитирующих овощные консервы // Вестник ЮУрГУ. Серия «Пищевые и биотехнологии». – 2018. – Т. 6, № 4. – С. 67–73. DOI: 10.14529/food180409

FOR CITATION

Bessarab O.V., Platonova T.F., Protunkevich I.V. Corrosion Aggressiveness of Oxalic Acid Solutions Simulating Canned Vegetables. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Food and Biotechnology*, 2018, vol. 6, no. 4, pp. 67–73. (in Russ.) DOI: 10.14529/food180409