

<sup>1</sup>ČASLAV M. LAČNJEVAC<sup>2</sup>MIOMIR G. PAVLOVIĆ<sup>1</sup>NIKOLA M. RISTIĆ<sup>1</sup>MIROLJUB B. BARAĆ<sup>1</sup>ALEKSANDAR Ž. KOSTIĆ<sup>3</sup>MILADIN J. GLIGORIĆ,<sup>1</sup>Poljoprivredni fakultet, Zemun<sup>2</sup>IHTM – Centar za elektrohemiju, Beograd<sup>3</sup>Tehnološki fakultet, Zvornik,

UDK 637.133.3.002.5:620.193

U toku postupka pasterizacije mleka i mlečnih proizvoda temperatura tehnološkog procesa održava se na konstantnoj temperaturi. Regulacija temperature se vrši pomoću tehnološke vode koja dolazi iz bazena rashlađena do temperature od 5°C. Zagrejana voda iz procesa pasterizacije vraća se cevima u bazu gde se pomoću tečnog amonijaka hlađi do radne temperature. U bazenima za hlađenje tehnološke vode nalazi se snop cevi od običnog čelika, kroz koji prolazi tečni amonijak, a koje vremenom počinju da korodiraju. Zaštita cevi od korozije je moguća na dva načina: primenom određenih inhibitora korozije i primenom katodne zaštite.

Kojo će od ova dva načina da bude primjenjen zavisi od više faktora. Za nove cevi je jeftinija zaštita od korozije primenom inhibitora. Za cevi koje su već u upotrebi ili je kod njih počela korozija, primena katodne zaštite je efikasniji postupak dalje zaštite od korozije.

**Ključne reči:** pasterizacija mleka • cevi za hlađenje • korozija • inhibitori • katodna zaštita

## UVOD

Korozija podzemnih metalnih i armirano-betonskih konstrukcija je složen proces koji ima elektrohemiju prirodu. U kontaktu sa zemljишtem koje sadrži određenu količinu vlage, mineralnih ma-

# ZAŠTITA OPREME OD KOROZIJE U SISTEMU ZA PASTERIZACIJU MLEKA\*

terija i kiseonika, i na taj način može da se ponaša kao jonski električni provodnik ima ulogu elektrolita u elektrohemiskim reakcijama), navedeni objekti na pojedinim mestima počinju da se rastvaraju, tj. korodiraju. Brzina korozije, od koje zavisi dužina eksploatacije i radni vek podzemnih metalnih i armirano-betonских konstrukcija, zavisi od velikog broja faktora: postupka izrade podzemnih konstrukcija, primjenjenog materijala, načina ukopavanja, hemijskih osobina zemljишta, spoljne temperature, prisustva drugih objekata i metalnih konstrukcija u neposrednoj blizini, itd.

Korozija podzemnih metalnih i armirano-betonskih konstrukcija može biti ubrzana pod dejstvom lutajućih struja. Lutajuće struje su parazitne komponente jednosmernog potencijala emitovane sa električnih vodova položenih u zemlju. Glavni generatori lutajućih struja su tramvajski i metro koloseci, kao i koloseci elektrificirane železničke pruge. Ove struje napadaju podzemne metalne objekte i ubrzavaju njihovo propadanje ukoliko nisu adekvatno zaštićeni.

Većina konstrukcija pre ukopavanja u tlo ili spuštanja u vodu podvrgava se određenoj vrsti pasivne zaštite. To su razne vrste premaza (epoksidni, bitumenski, itd.), izolacione obloge i odgovarajuće prevlake (Zuk, 1975; Pritula, 1961; Mladenović sa saradnicima, 1985). Međutim, za duži vek eksplatacije ovako zaštićenih i ukopanih konstrukcija, potrebno je izvršiti i dodatnu korozionu zaštitu.

## KOROZIJA PODZEMNIH ČELIČNIH KONSTRUKCIJA

Mnogi metalni objekti, kao naftovodi, vodovodi, gasovodi, električni kablovi,

vi, metalna užad, rezervoari i sve ostale metalne konstrukcije, u dodiru sa tlom ili vodom (vlagom) podležu koroziji. Posebno jakom korozivnom razaranju podležu one konstrukcije koje se nalaze u zoni dejstva lutajućih struja.

Zemlja, koja sadrži različite hemijske reagense, vlagu i kiseonik, ponaša se kao korozivni elektrolit prema metalnim konstrukcijama koje podležu elektrohemiskoj koroziji. U kontaktu sa zemljишtem ili vodom, metalna konstrukcija se rastvara prema reakcionej šemi:



Prikazana reakcionala šema predstavlja ukupnu reakciju korozije u kojoj metal ( $\text{Fe}$ ) prelazi u rastvorene proekte korozije ( $\text{Fe}^{2+}$ ) što ima za posledicu oštećenje metalne konstrukcije.

Brzinu i karakter produkata korozije metala u tlu određuju: struktura i granulometrijski sastav tla, vlažnost zemljишta, pH-vrednost tla, električna provodljivost tla, koncentracija minerala u tlu, itd. Svaka od ovih navedenih pojedinačnih karakteristika ima svoj utoč u brzini i karakteru korozije metala u tlu, koji se usložnjava ako se u razmatranje uzmu uticaji zajedničkog delovanja više činilaca.

U raznim vrstama zemljишta, kao i u vodama, brzina korozije raznih vrsta čelika, a takođe i raznih vrsta livenog gvožđa, jako se razlikuju jedna od druge. Prema podacima nekih autora (Mladenović, 1990; Milenković sa saradnicima, 1980; Sebenji, 1980) prosečna brzina korozije gvožđa i niskolegiranih čelika iznosi od 0,2 do 0,4 mm godišnje u nizu raznih zemljишta, dok se u vodama ona kreće od 0,35 do 0,74 mm godišnje. Ovi podaci se odnose na nezaštićene predmete ili cevi

\* Autori duguju zahvalnost Ministarstvu nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije za učešće u finansiranju ovog rada preko projekata: evidencijski broj BTN-351002B i BTN-351004B.

Adresa autora:  
Časlav Lačnjevac, Poljoprivredni fakultet,  
Zemun, Nemanjina 6, 011/ 2615315,  
[ukilaki@eunet.yu](mailto:ukilaki@eunet.yu)

u odsustvu lutajućih struja i diferencijalne aeracije.

Ukoliko se podzemni objekti nalaze u oblasti dejstva lutajućih struja, onda je brzina korozije veoma velika. Izračunato je da pri jačini struje od 1 A može godišnje da se odnese do 6 kg materijala. Ako se uzme da je na pojedinim podzemnim objektima registrovana jačina lutajućih struja i do nekoliko desetina ampera, onda će i brzina korozije tj. brzina odnošenja materijala biti neuporedivo veća.

### POSTUPCI ZAŠTITE PODZEMNIH METALNIH OBJEKATA OD KOROZIJE

Radi stvaranja izolacione barijere u cilju zaštite podzemnih metalnih konstrukcija od korozije koriste se sledeći vidovi zaštite:

- a) za objekte ukopane u zemlji
  - preliminarna zaštita,
  - pasivna zaštita ili
  - aktivna zaštita.
- b) za objekte položene u vodu
  - inhibitorска заštita ili
  - aktivna zaštita.

### Zaštita objekata položenih u vodu

U postrojenja za pasterizaciju mleka i mlečnih proizvoda dovodi se voda temperature oko 5°C, kojom se reguliše i održava temperatura u toku tehnološkog procesa. Zagrejana voda se iz postrojenja pasterizacije vraća čeličnim cevima u bazen, gde se vrši njeno hlađenje do radne temperature. Jedan takav sistem

za hlađenje tehnološke vode sastoje se od dvanaest bazena koji su međusobno povezani. Voda ide iz jednog bazena u drugi i iz poslednjeg bazena, gde postiže traženu temperaturu, odvodi se čeličnim cevima u proces proizvodnje. Bazeni su izrađeni od armiranog betona i sa unutrašnje strane su obloženi čeličnim limom debljine 8 mm. U svakom bazenu se nalazi snop čeličnih cevi, raznih prečnika, kroz koje prolazi tečni amonijak, koji služi za hlađenje vode. Obloga bazena i čelične cevi napravljene su od običnog čelika Č1212. Ukupna površina čeličnih cevi iznosi 2885 m<sup>2</sup>. Izgled jednog snopa cevi dat je na slici 1.

Tehnološka voda, kojom se hlađi oprema i uređaji u procesu pasterizacije mleka i mlečnih proizvoda, ima sledeće karakteristike:

pH	8,10 – 8,31
Cl <sup>-</sup>	47,2 – 48,5 mg/l
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	91,2 – 93,3 mg/l

Kako su obloga bazena i sistem cevi izrađeni od običnog čelika a sastav vode ima određenu agresivnost, to je potrebno izvršiti određenu zaštitu i cevi i obloge bazena kako bi one bile duže u funkciji. Moguća su dva načina zaštite:

kada je postrojenje novo moguće je izvršiti zaštitu primenom odgovarajućih inhibitora, čiju koncentraciju s vremenom na vreme treba kontrolisati i eventualno korigovati;

kod postrojenja koja su već u upotrebi, a posebno kod postrojenja kod kojih se već pojavila korozija, zaštitu je moguće izvršiti primenom katodne zaštite.

### Inhibitorska zaštita

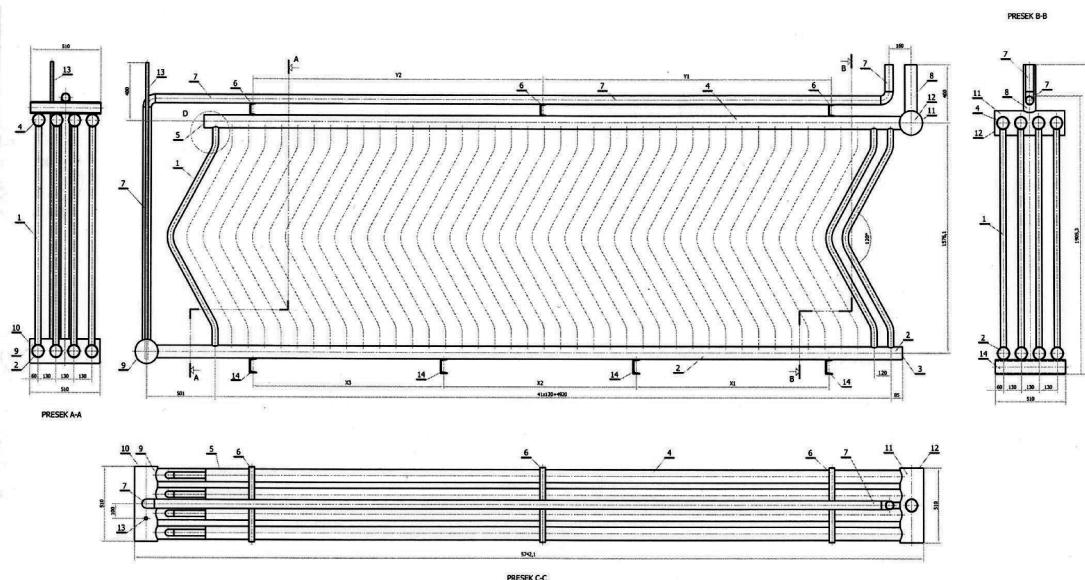
Pod inhibitorima se podrazumevaju supstance koje po uvođenju u korozivnu sredinu, obično u malim količinama, mogu u velikoj meri da smanje brzinu elektrohemiske korozije metala i legura (Bergman, 1966; Alcibeeva i Levin, 1968).

Inhibitori se danas primenjuju za zaštitu metala pri nagrizanju, proizvodnji i preradi nafte, u topotnim izmenjivačima, energetskim objektima, konzerviranju mašina, raketnoj tehnici, mašinogradnji i drugim industrijskim granama.

Po svojoj prirodi inhibitori korozije su hemijska jedinjenja koja se adsorbuju na površini metala pomoću raznih sila. Prema svome hemijskom sastavu, inhibitori korozije se dele na neorganske i organske inhibitore. Prema mehanizmu svoga dejstva na elektrohemski proces korozije, inhibitori korozije se dele na anodne, katodne i mešane (Rozenfeld i Persianceva, 1985; Sluger sa saradnicima, 1981). Svojom adsorpcijom inhibitori korozije usporavaju anodni ili katodni proces elektrohemiske korozije metala ili jednovremeno usporavaju anodni i katodni proces korozije (Mattsson, 1991).

#### a) Anodni inhibitori

Anodni inhibitori korozije su u prvom redu oksidaciona sredstva (nitrati, nitriti), neorganski joni tipa MeO<sub>4</sub><sup>n-1</sup> (hromat, permanganat, molibdat, fosfat i drugi), viševivalentni katjoni metala (kupri, feri i ceri joni), a u izvesnim slučajevima vodonik-peroksid, kiseonik i druga jedinje-



Slika 1. IZGLED JEDNOG SEGMENTA CEVI ZA HLAĐENJE  
Figura 1. THE OUTLOOK OF A COOLING PIPE SEGMENT

nja. Izvesni organski inhibitori korozije se adsorbuju na površini anodnih delova metala i usporavaju odigravanje anodne reakcije korozivnog procesa.

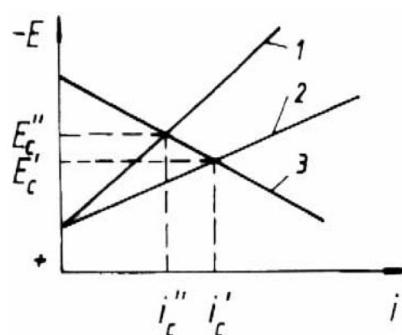
U prisustvu anodnih inhibitora koji usporavaju samo anodni proces korozije, brzina korozije metala se smanjuje zbog smanjenja brzine prelaza jona metala u rastvor ili smanjenja površine anodnih delova metala zbog obrazovanja nerastvornih zaštitnih opni na njima. U prisustvu anodnih inhibitora menjaju se nagib anodne polarizacione krive metala, odnosno povećava se anodna polarizacija metala (Mattsson, 1991).

Mehanizam dejstva anodnih inhibitora korozije objašnjava se primenom polarizacionih dijagrama na više načina: usporavanjem anodnog procesa pri koroziji, uticajem ravnotežnog potencijala oksidacionog sredstva (inhibitora) na brzinu korozije metala, uticajem kinetičke katodne reakcije pri koroziji metala i uticajem gustine struje izmene na brzinu korozije metala.

Anodni inhibitori korozije, prisutni u korozivnom rastvoru, koji malo utiču na tok krive katodne polarizacije, a prouzrokuju karakteristične izmene krive anodne polarizacije, povećavaju sklonost metala ka pasiviranju. U prisustvu ovakvih inhibitora u znatnoj meri se smanjuju kritična gustina struje pasiviranja i gustina struje rastvaranja metala u pasivnom stanju ili se potencijali početka i kraja pasiviranja u znatnoj meri pomeraju u negativiju oblast, dok potencijal transpasivnog stanja postaje pozitivniji. Ovoj grupi anodnih inhibitora pripadaju oni inhibitori koji povećavaju sklonost metala ka pasiviranju smanjenjem aktivne površine anodnih delova metala (fosfatni u odnosu na gvožđe i čelik), adsorbacijom jona oksidacionog sredstva na površini metala (hromati u neutralnim rastvorima), povećanjem hemosorbkcije kiseonika ili brzine hemijske oksidacije površine metala (polifosfati, siličati, borati i drugi). Princip dejstva ove grupe anodnih inhibitora prikazan je preko polarizacionog dijagrama (slika 2).

Kod anodnih inhibitora koji usporavaju anodni proces depolarizacijom katodnog procesa, intenzivnost dejstva inhibitora na proces pasiviranja metala određena je veličinom ravnotežnog potencijala oksidacionih sredstava, kinetičkom katodne reakcije i gustinom struje izmene inhibitora na brzinu korozije metala.

Prvi neophodan uslov za smanjenje brzine korozije metala uvođenjem inhibitora u rastvor je da ravnotežni potencijal oksidacionih sredstava bude pozitivniji



Slika 2. POLARIZACIONI DIJAGRAM ZA OBJAŠNJENJE DEJSTVA ANODNIH INHIBITORA  
1. sa inhibitorom; 2. bez inhibitora; 3. katodna grana

Figure 2. THE POLARIZATION DIAGRAM EXPLAINING THE EFFECT OF ANODIC INHIBITORS  
1. with an inhibitor; 2. no inhibitor; 3. cathodic branch

od potencijala potpunog pasiviranja metala, ali negativniji od potencijala metala na početku pojave njegovog transpasivnog stanja. Pri povećanju koncentracije inhibitora njegov potencijal postaje pozitivniji i raste verovatnoća prelaska metala iz aktivnog u pasivno stanje.

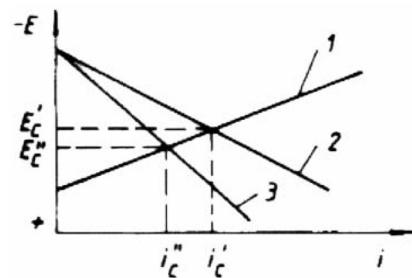
Joni nitrata prema gvožđu pokazuju se kao manje efikasni inhibitori od nitrita, mada su njihovi redoks potencijali po svojim vrednostima bliski. Ova pojava se objašnjava većom prenapetosti pri redukciji nitrata od prenapetosti pri redukciji nitrita, naročito u neutralnim rastvorima. Od vrednosti gustina struje izmene inhibitora zavisi i njihova sposobnost da pasiviraju metal, odnosno da uspore proces korozije. Veće gustine struje izmene ukazuju na male vrednosti prenapetosti elektrodnih reakcija i obratno (Alcibeewa i Levin, 1968).

Sastav korozione sredine takođe utiče na efikasnost zaštitnog dejstva anodnog inhibitora. Prisustvo halogenidnih jona, u prvom redu hlorida, kao i povećanje aktivnosti vodoničnih jona otežavaju prevođenje metala u pasivno stanje. Sa povećanjem agresivnosti sredine povećava se gustina struje pasiviranja. U tim uslovima koncentracija anodnog inhibitora, neophodna za pasiviranje metala, znatno je veća, a u izvesnim slučajevima nije moguće prevesti metal u pasivno stanje.

Anodni inhibitori se mogu primeniti samo za zaštitu metala koji se mogu pasivirati.

### b) Katodni inhibitori

Smanjenje brzine korozije metala primenom katodnih inhibitora zasniva se na jednom od dva načina: 1. usporenjem katodne reakcije korozionog procesa; 2. smanjenjem površine katodnih delova metala. Usporenje katodne reakcije korozivnog procesa ostvaruje se povećanjem prenapetosti pri redukciji agensa korozije, što je prikazano na slici 3 (Alcibeewa i Levin, 1968; Rozenfeld i Persicanceva, 1985).



Slika 3. POLARIZACIONI DIJAGRAM ZA OBJAŠNJENJE DEJSTVA KATODNIH INHIBITORA  
1. anodna grana; 2. bez inhibitora; 3. sa inhibitorom

Figure 3. THE POLARIZATION DIAGRAM EXPLAINING THE EFFECT OF CATHODIC INHIBITORS.  
1. anodic branch; 2. no inhibitors; 3. with an inhibitor

U prisustvu katodnog inhibitora koji povećava prenapetost pri redukciji agensa korozije potencijal metala postaje negativniji kao kod katodne zaštite metala.

Pri koroziji metala sa izdvajanjem vodonika usporenje katodnog procesa ostvaruje se dodavanjem u rastvor nekih soli teških metala, kao što su  $\text{AsCl}_3$  i  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ . Katjoni ovih soli se redukuju na mikrokatodama i po svome izdvajaju povećavaju prenapetost izdvajanja vodonika.

Smanjenje površine katodnih delova metala u cilju smanjenja brzine korozije metala ostvaruje se takvim katodnim inhibitorima koji na mikrokatodama obrazuju nerastvorna jedinjenja u obliku izolacione zaštitne prevlake. Kalcijum-hidrogenkarbonat u tvrdim vodama reaguje sa hidroksidom, katodnim produktima korozije metala, uz obrazovanje zaštitne opne od teško rastvornog kalcijum-karbonata. Pored kalcijum-hidrogenkarbonata, ovoj grupi katodnih inhibitora pripadaju cink-sulfat, natrijum-polifosfat i drugi.

Preokrivljanjem površine katodnih delova izolacionom opnom od teško ra-

stvornih jedinjenja smanjuje se aktivna površina katodnih delova metala, a u vezi s tim smanjuje se i brzina korozije metala.

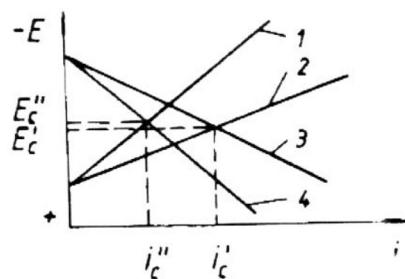
### c) Mešani inhibitori

Mešani inhibitori korozije metala u većoj ili manjoj meri utiču na katodnu i anodnu reakciju korozionog procesa metala (slika 4).

Mnogi organski inhibitori deluju kao mešani inhibitori. Takav je inhibitor organsko jedinjenje benzotriazol koji se koristi za zaštitu gvožđa, bakra, olova, cinka od korozije u kiselinama; benzotriazol je efikasan inhibitor za zaštitu bakra i njegovih legura od atmosferske korozije (Rozenfeld i Persianceva, 1985; Sluger sa saradnicima, 1981).

U svojoj monografiji Alcibeeva i Levin (1968) dali su kratak prikaz 1545 inhibitora. Ti prikazi sadrže hemijski sastav inhibitora, njegovu oblast primene i koncentraciju u kojoj se primenjuje.

Broj inhibitora korozije čelika u neutralnim rastvorima, uključujući i vodu u neutralne rastvore, je veliki pošto je i mogućnost pojave korozije čelika u nijima velika (Alcibeeva i Levin, 1968; Rozenfeld i Persianceva, 1985; Sluger sa saradnicima, 1981).



Slika 4. POLARIZACIONI DIJAGRAM ZA OBJASNJENJE DEJSTVA MEŠANIH INHIBITORA  
1 i 4 – sa inhibitorom; 2 i 3 – bez inhibitora

Figure 4. THE POLARIZATION DIAGRAM EXPLAINING THE EFFECT OF MIXED INHIBITORS.  
1 and 4 – with an inhibitor; 2 and 3 – no inhibitors

Hidrazin je inhibitor korozije crnih metala u vodi i vodenim rastvorima koji sadrže kiseonik. Ovaj inhibitor se primenjuje za uklanjanje kiseonika iz vode pri radu kotlovnih uređaja na visokim i niskim pritiscima. Hidrazin se koristi kao inhibitor korozije ugljeničnih čelika u vrućoj cirkulacionoj vodi pri koncentraciji od 1 g/l sa koeficijenom inhibiranja  $\gamma = 9,5$ .

Cikloheksilamin sa amonijakom i morfolinom u odnosu 2:4:0,5 predstavlja inhibitor korozije crnih metala u vodi. Ovaj inhibitor je efikasan na temperaturama do  $571^{\circ}\text{C}$  i pritisku 18599 kPa. Dietilamin sa dietilamonijumnitratom je inhibitor korozije čelika ( $\text{C}_{\text{T}}\text{-}20$ ) u vodi; najmanja koncentracija inhibitora u vodi je  $(0,0160 + 0,137)$  mmol/dm<sup>3</sup> korozije ugljeničnih čelika u vodi i primenjuje se za zaštitu sistema za hlađenje, vodovodnih cevi i drugih uređaja.

Dinatrijumfosfat je inhibitor korozije čelika u destilovanoj vodi.

Dinatrijumoksalat je inhibitor korozije čelika u vodi. Najmanja koncentracija inhibitora za čelik  $\text{C}_{\text{T}}\text{-}20$  u destilovanoj vodi je  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  (Alcibeeva i Levin, 1968).

Etilamonijumfosfat je inhibitor korozije ugljeničnih čelika u vodi i primenjuje se za zaštitu vodovodnih cevi i sistema za hlađenje.

Natrijumova so cimetne kiseline je inhibitor korozije čelika u neutralnim vodenim rastvorima, a primenjuje se u sistemima za hlađenje motora sa unutrašnjim sagorevanjem.

Amonijak je inhibitor korozije čelika  $\text{C}_{\text{T}}\text{-}20$  u vodi; najmanja koncentracija ovog inhibitora u vodi je  $133,3 \text{ mmol/dm}^3$  (0,24%). Primjenjuje se za zaštitu parnih kotlova i kondenzatora, a njime se neutrališe ugljen-dioksid.

Amonijum-nitrit je inhibitor korozije ugljeničnih čelika u vodi i vodenim rastvorima; najmanja koncentracija inhibitora za čelik  $\text{C}_{\text{T}}\text{-}20$  u vodi je  $0,0006\%$ . Ovaj inhibitor se primenjuje za zaštitu od korozije kotlova pod visokim pritiskom u uslovima eksploatacije.

Cink-hromat je inhibitor korozije ugljeničnih čelika u vodi, a primenjuje se u sistemima sa cirkulacijom vruće vode (centralno grejanje u zgradama).

Kalcijum-hidrogenkarbonat je inhibitor korozije čelika u neutralnim vodenim rastvorima. Ovaj inhibitor je najjeftiniji za sisteme hlađenja preko tornjeva.

Kalijum-hromat je inhibitor čelika, gvožđa, pocinkovanog gvožđa i belog lima i navedenih metala u kontaktu jedan sa drugim u vodi i vodenim rastvorima soli.

Unošenjem u nedovoljno količini, kalijum-hromat kao anodni inhibitor može stimulirati razvoj piting korozije. Pri primeni hromata kao inhibitora korozije potrebno je pH rastvora održavati u oblasti 8,5 do 9,5. Zaštitno dejstvo ovog inhibitora slab je sa povećanjem koncentracije  $\text{Cl}^-$ -jona koji prodire kroz zaštitnu opnu i aktivira metal. Hromat se primenjuje kao inhibitor korozije sistema za

hlađenje kod automobila. U slučaju prisustva varova u sistemu za hlađenje koji sadrže olovo dodaju se inhibitoru fosfati, sulfati i silikati.

Natrijum-glukonat sa cink-nitratom je inhibitor korozije gvožđa i čelika u morskoj i rečnoj vodi. Pri koncentraciji inhibitora 100 masenih delova na  $10^6$  masenih delova vode, stepen zaštitnog dejstva za čelik je  $z = 100\%$ .

Natrijum-hromat je inhibitor korozije čelika i livenog gvožđa u vodi. Natrijum-hromat se preporučuje za primenu u sistemima za hlađenje raznih motora pri naizmeničnom zagrevanju (do  $80^{\circ}\text{C}$ ) i hlađenju.

Natrijum-nitrat je inhibitor korozije čelika u vodi i rastvorima soli. Neophodna koncentracija inhibitora zavisi od uslova korozije i sastava vode. Za potpuno suzbijanje korozije čelika u destilованoj vodi dovoljno je  $0,005\%$  inhibitora, a u  $0,05\% \text{ NaCl}$  dovoljno je  $0,03\%$  inhibitora.

Natrijum-nitrit se primenjuje u koncentraciji  $0,06\%$  za zaštitu od korozije prouzrokovane vodom u naftovodima i tankerima. U antifrizu na bazi glikola, u tečnostima za dezinfekciju skladišta i izopropilalkoholu, primenjuje se natrijum-nitrit u svojstvu inhibitora korozije čelika. Natrijum-nitrit ulazi u sastav pasti za zaštitu metala od korozije i mnogih rastvornih kompozicija ulja za hlađenje rezogn alata.

Natrijum-ortofosfat je inhibitor korozije čelika u vodi i neutralnim vodenim rastvorima. Pri koncentraciji inhibitora 5000 delova na  $10^6$  delova vode  $z = 94,3\%$ . Ovaj fosfat je inhibitor korozije čelika i u mazivima.

Natrijum-pirofosfat je inhibitor korozije crnih metala u vodi. Primjenjuje se u sistemima tornjeva za hlađenje u koncentraciji 10 do  $15 \text{ mg/dm}^3$ , a efikasan je u temperaturnoj oblasti od  $4^{\circ}\text{C}$  do  $99^{\circ}\text{C}$  i širokoj oblasti pH (ali ne ispod pH = 5). Ovaj pirofosfat je inhibitor korozije čelika u koncentrovanim rastvorima amonijum-nitrata koji sadrži amonijaka; primenjuje se u koncentraciji  $0,025$  do  $1\%$ .

Natrijum-salicilat je inhibitor korozije u destilованoj i vodovodskoj vodi.

Natrijum-tripolifosfat je inhibitor korozije čelika u neutralnim vodenim rastvorima. Pri hlađenju tornjeva inhibitor se primenjuje u koncentraciji 10 do  $15 \text{ mg/dm}^3$ . Polifosfat je efikasan kao inhibitor korozije pri temperaturama od  $4^{\circ}\text{C}$  do  $99^{\circ}\text{C}$  i širokoj oblasti pH (ali ne ispod pH = 5). Koeficijent inhibiranja korozije ugljeničnog čelika u vrućoj cirkulacionoj vodi (centralno grejanje u zgradama) pri kon-

centraciji natrijum-tripolifosfata 1 g/dm<sup>3</sup> iznosi 9,5.

Natrijum-volframat je inhibitor korozije čelika u neutralnim rastvorima. U prisustvu hlorida i sulfata, volframat deluje kao opasan inhibitor korozije.

Vecina inhibitora korozije koji su u upotrebi su toksični; naročito opasni mogu biti organski inhibitori korozije; samo među njima ima inhibitora koji su za čoveka bezopasni. Benzoeva kiselina i njene soli alkalnih metala, urotropin i neki drugi inhibitori nisu opasni po zdravlje čoveka. Neki inhibitori poseduju ne samo otrovna dejstva prema organizmu čoveka, već su i kancerozni, kao što je slušaj sa dicikloheksilamonijumnitrom.

Ipak, toksičnost inhibitora korozije nije veća od toksičnosti drugih hemijskih jedinjenja koja se primenjuju u industriji, ali to ne znači da se po svaku cenu moraju upotrebljavati ako su štetni.

Inhibitori korozije metala, ovakvi kavki su, našli su svoju primenu i bez njih se savremena, uspešna i ekonomična zaštita od korozije ne može voditi.

U sistemu za hlađenje tehnološke vode kao inhibitori korozije mogu se koristiti bili koji od navedenih inhibitora: anodni, katodni ili mešani. U praksi su najveću primenu našli sledeći inhibitori: kalijumhromat, natrijumtripolifosfat, natrijumpirofosfat, natrijumnitrat i cinkhromat (Čistjakov, 1965; Mladenović, 1995; 1998; 1999). Karakteristika svih navedenih inhibitora je da su jeftini i efikasni. Jedna od mana upotrebe inhibitora za sprečavanje korozije u otvorenim sistemima, kakav je slučaj u sistemu hlađenja pri pasterizaciji mleka, je njihova promena koncentracije usled isparavanja vode. Na taj način oni se moraju često kontrolisati i dodavati, tako da im je potrošnja povećana.

### Aktivna zaštita

Aktivna, elektrohemija zaštita se zasniva na polarizaciji, anodnoj ili katodnoj, koja se ostvaruje vezivanjem metala za određeni pol izvora struje ili za metal čiji je elektrodni potencijal negativniji od ravnotežnog potencijala metala koji se zaštićuje. U zavisnosti od načina polarizacije, aktivna zaštita metala može da bude katodna ili anodna (Bekman, Shven, 1984; Dubrovskii sa saradnicima, 1979; Vorobeeva sa saradnicima, 1975; John, 1996; Kenedell, Lewis, 1984). U praksi je najveću primenu našla elektrohemija katodna zaštita, koja se deli na: katodnu zaštitu spoljašnjom strujom (katodna zaštita) i katodnu zaštitu unutrašnjom strujom (protektorna zaštita).

Za zaštitu snopa cevi i obloge bazena, koji se nalaze u procesu pasterizacije mleka, moguće je primeniti postupak katodne zaštite. Ukoliko se na ovim delovima nalazi početna korozija nju nije potrebno uklanjati a efikasnost primenjenog sistema zaštite će biti obezbeđena. Principska shema katodne zaštite spoljnom strujom data je na slici 5.

Kao što se vidi iz ove sheme, pozitivan pol izvora jednosmerne struje spojen je pomoću električnog provodnika sa specijalnim uzemljenjem (anodom) koje se nalazi u blizini metalne podzemne konstrukcije (metalna cev ili sl.). Negativan pol izvora jednosmerne struje spojen je pomoću električnog provodnika sa samom metalnom konstrukcijom koja se štiti. Na taj način jednosmerna struja teče kroz električno kolo: pozitivan pol izvora struje - električni provodnik - uzemljenje - vlažno zemljiste između uzemljenja i metalne konstrukcije koja se štiti - metalna konstrukcija - električni provodnik - negativan pol izvora struje. U ovakovom električnom kolu na površinu podzemne metalne konstrukcije sa svih strana pristiće jednosmerna struja iz izvora struje, pa se konstrukcija polarizuje katodno i na taj način je zaštićena od korozije.

Katodna zaštita ne može se primeniti uvek, već samo pod određenim uslovima od kojih su najvažniji:

- Oko površine metalne konstrukcije koja se štiti mora postojati sredina koja ima jonsku električnu provodljivost (tečnost, vlažno zemljiste, vlažan beton itd.), jer je samo u tom slučaju moguć prelaz

jednosmerne struje na metal koji se štiti i formiranje električnog kola;

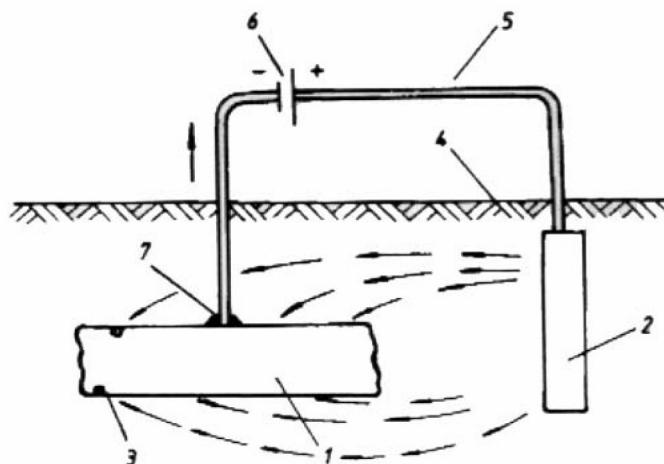
- Čvrsti ili tečni elektrolit koji se nalazi oko metalne konstrukcije koja se štiti, treba da formira debo sloj po kome struja može da se ravnomerno raspodeli na celu površinu metalne konstrukcije;

- Metalna konstrukcija koja se štiti treba da ima što jednostavniji oblik, jer složeni oblik jako otežava iznalaženje sistema katodne zaštite koji će obezbediti ravnomerну raspodelu struje: postojanje nekoliko bliskih paralelnih cevovoda, priključnih cevovoda i sl., smanjuje ravnomernost raspodele struje usled pojave "ekraniranja", tj. pretežne koncentracije struje na najbližim delovima površine;

- Napon jednosmerne struje potrebne za zaštitu od korozije ne sme biti suviše veliki, tako da dođe do opasnosti po život ljudi pri slučajnom kontaktu; radi zaštite ljudi od delovanja jednosmerne struje napon ne treba da bude veći od 60 V;

- Metal od koga je načinjena podzemna konstrukcija koja se štiti, treba da bude otporan na povećanu alkalnost elektrolita do koje dolazi usled odigravanja katodne reakcije;

Da bi se primenila katodna zaštita na zaštitu od korozije snopova cevi i metalne obloge bazena, potrebno je izvršiti proračun snage izvora jednosmerne struje kojom se ovi metalni delovi katodno polarizuju. Osnovni parametri potrebni za ovaj proračun se dobijaju merenjem na terenu, izračunavanjem po poznatim formulama i korišćenjem osnovnih parametara iz velikog broja monografija



Slika 5. SHEMATSKI PRIKAZ KATODNE ZAŠTITE SPOLJNOM STRUJOM (STRELICAMA JE PRIKAZAN PUT JEDNOSMERNE STRUJE)

Figure 5. THE SCHEMATIC OUTLINE OF THE CATHODIC PROTECTION USING THE OUTER CURRENT (THE ARROWS SHOW THE DIRECT CURRENT COURSE)

(Bekman, Shven, 1984; Antonijević sa saradnicima, 1998; Pritula, 1961).

Osnovni podaci, struja i potencijal zaštite, mogu se dobiti merenjem na terenu pomoću probne stanice katodne zaštite i pomoćnih anoda. U slučaju postrojenja za hlađenje tehničke vode, izvršena su sledeća merenja:

- merenja u tri bazena ( $6150 \times 7600 \times 2000$  mm) sa jednom stanicom katodne zaštite i šest pomoćnih anoda;
- merenja u šest bazena, polovina postojećeg postrojenja za hlađenje, sa jednom stanicom katodne zaštite i dvanaest anoda.

Merenja su izvršena na taj način što je u svaki bazen stavljen po dve anode od pocinkovanog lima, dimenzije  $3 \times 1200 \times 800$  mm, i one su spojene sa pozitivnim polom stanice katodne zaštite. Snop cevi u bazenima i čelična obloga bazena bili su spojeni sa negativnim polom stanice katodne zaštite.

Prva merenja u tri bazena pokazala su da se zaštitni potencijal  $-1,0$ V prema referentnoj elektrodi Cu/CuSO<sub>4</sub> u svim ispitivanim tačkama bazena ostvaruje pri naponu od 5V i jačini struje od 6,5A. U drugom slučaju, kada su vršena ispitivanja u šest bazena, zaštitni potencijal u svim ispitivanim tačkama bazena od  $-1,0$ V je ostvaren pri zaštitnom naponu od 10,50V i jačini struje od 11A.

Ova probna ispitivanja su potvrdila da se sistem čeličnih površina u bazenima za hlađenje tehnološke vode može štititi postupkom katodne zaštite. Na osnovu ovih merenja i poznatih parametara izvršen je proračun zaštite čeličnih površina u postrojenju za hlađenje tehnološke vode. Ovim proračunom je dobijeno da se čitavo postrojenje može štititi sa dve stanice katodne zaštite jačina 20V/20A. Kao glavne anode predviđen je čelični lim od 4 mm prevučen prevlakom Ni debljine 100-200 µm. Upotreba poniklovanih čeličnih anoda je povoljna zbog dužeg veka trajanja.

Kako je razmak između cevi u bazenima veoma mali, 200 mm, postoji mogućnost "ekranizacije" i smanjenja efekta zaštite cevi u sredini bazena. Iz tih razloga je potrebno primeniti po šest anoda za svaki bazen: po dve anode staviti sa strane svakog bazena a dve anode u sredinu bazena. Na taj način se postiže potpuni pravilan raspored strujnica za zaštitu čeličnih površina. Prilikom postavljanja anoda u sredinu bazena treba voditi računa da ne dođe do kontakta između anoda i cevi. Iz tih razloga po ivicama čeličnih anoda treba

staviti plastične odbojnice koji će sprečiti kontakt anoda i cevi.

Vezu između stanice katodne zaštite, čeličnih površina i anoda treba ostvariti provodnicima PPOO  $1x 16\text{mm}^2$ . Povezivanje stanice katodne zaštite i izvora naizmenične struje ostvaruje se provodnikom PPOO  $3 \times 3\text{mm}^2$ .

Radi provere efikasnosti sistema katodne zaštite postavljaju se na određenim mestima u bazenima kontrolno-merna mesta sa mernim instrumentima pomoću kojih se prate relevantni parametri katodne zaštite čeličnih površina.

## ZAKLJUČAK

U toku procesa pasterizacije mleka i mlečnih proizvoda potrebno je temperaturu sistema održavati konstantnom. Ovo se postiže hlađenjem. Za hlađenje se koristi tehnološka voda koja se nalazi na temperaturi od  $5^\circ\text{C}$ . Zagrejana voda iz procesa pasterizacije se snopom čeličnih cevi odvodi u bazen gde se ponoćno hlađi do potrebe temperature. Kako je voda u kojoj se nalaze čelične cevi delimično agresivna, to je potrebno izvršiti zaštitu od korozije ovih cevi kao i čelične obloge bazena. Zaštitu od korozije se može izvršiti ili određenim inhibitorima ili katodnom zaštitom. Primena inhibitora je poželjna kada su postrojenja za hlađenje nova. Ukoliko su postrojenja za hlađenje dugo u upotrebi ili se na njima već pojavila korozija, primena inhibitora nema efekta. U tom slučaju se primenjuje katodna zaštita, čija je efikasnost i dugotrajnost daleko veća nego inhibitora.

Prikazano razmatranje zaštite postrojenja za hlađenje vode putem katodne zaštite je pokazalo da se katodnom zaštitom može štititi od korozije postrojenje za hlađenje vode u procesu pasteurizacije mleka. Uslovi pod kojima je moguće primeniti ovaj sistem zaštite nisu komplikovani a montaža ovakvog sistema je jednostavna i vremenski veoma brza. Montirani sistem katodne zaštite zahteva minimalne uslove održavanja.

## LITERATURA

1. Alcibeeva, A., Levin, S.Z.: Ingibitori korozii metallov, Izd. "Himija", Leningradsko otdele-nie, 1968
2. Antonijević, M., Pavlović, M., Lačnjevac, Č., Mladenović, S.: Korozija i zaštita čelika, SITZAMS, Beograd, 1998.
3. Bekman, P., Shven, V.: Katodnaya zashchita metallov, "Metallurgiya", Moskva, 1984.
4. Bergman, Dz.: Ingibitori korozii, Izd. "Himi-ja", Moskva, 1966
5. Cistjakov, V.: Zamedliteli korozii metallov, Izd. "Nauka i tehnika", Minsk, 1965
6. Dubrovskii, V.G., Volotkovskii, S.A., Zablu-dovskii, V.Ya.: Zashchita ot korozii pod-
- zemnoikh sooruzenii promyshlennikh predpriyati, "Tekhnika", Kiev, 1979.
7. John, D.G.: Cathodic protection for reinforced structures, CAPCIS, 001.96, 1996.
8. Kenedell, K., Lewis, D.A.: Bridge deckss: cathodic protection, Contractor Report 4, Transport and Road Rescarsh Laboratory, Crowtherne, 1984.
9. Mattsson, E.: Elektrohimicheskaja korrozija, Izd. "Metallurgija", Moskva, 1991.
10. Milenović, M., Mladenović, S., Vučković, I.: Korozija i zaštita, Tehnička knjiga, Beograd, 1980.
11. Mladenović, S., Petrović, M., Rikovski, G.: Korozija i zaštita materijala, "Rad", Beograd, 1985.god.
12. Mladenović, S.: Korozija materijala, TMF, Beograd, 1990.
13. Mladenović, S.: Zaštita metala vodovodne instalacije primenom inhibitora, Zaštita materijala 35 (1995) 142-155.
14. Mladenović, S.: Konzervacija i mehanizam zaštite, Zaštita materijala, 38 (1998) 3-11.
15. Mladenović, S.: Obrada recirkulacione vode inhibitorima korozije metala, Zaštita materijala, 39 (1999) 14-33.
16. Pritula, V.L.: Zashchita zavodskih podzemnyu turboprovodov ot korozii, "Metallur-giya", Moskva, 1961.
17. Rozenfeld, I., Persianceva, V.: Ingibitori atmosfernoj korozii, Izd. "Nauka", Moskva, 1985.
18. Sebenji, F., Hakl, L.: Korozija metala, Tehnička knjiga, Beograd, 1980.
19. Sluger, M.A., Azogin, F., Efimov, E.: Korrozija i zashchita metallov, Izd. "Metallurgija", Mo-skva, 1981
20. Vorobeeva, G.Ya.: Korrozionaya stoikost materialov v agressionih sedakh himicheskikh proizvodstv, Izd. »Khimija«, Moskva, 1975.
21. Zuk, N.P.: Korozija i zashchita metallov, "Mashgiz", Moskva, 1975.

**THE CORROSION PROTECTION OF THE FACILITIES IN THE SYSTEM FOR MILK PASTEURIZATION**

<sup>1</sup>Caslav M. Lacnjevac, <sup>2</sup>Miomir G. Pavlovic, <sup>1</sup>Nikola M. Ristic, <sup>1</sup>Miroslav B. Barac,

<sup>1</sup>Aleksandar Z. Kostic, <sup>3</sup>Miladin J. Gligoric

<sup>1</sup>Faculty of Agriculture,Zemun, <sup>2</sup>IcHTM-Centar for Electrochemistry,Belgrade,

<sup>3</sup>Technology Faculty, Zvornik,RS

**Summary**

In the course of the pasteurization treatment of milk and dairy products the temperature of the technological process is kept at a constant value. The regulation of the temperature is carried out by means of technological water that comes from certain pools cooled to the temperature of 5°C. The water heated in the process of pasteurization is sent back through steel pipes to the pool where it is cooled to the working temperature. The pools for water cooling are fitted with a bundle of pipes made of plain carbon steel that corrode over the time. The protection of pipes against corrosion is possible to be performed in two ways : by use of inhibitors and by cathodic protection.

The application of either method depends on a number of factors. It is cheaper to protect new pipes from corrosion using inhibitors, whereas pipes already attacked by corrosion are more efficiently protected against further corrosion by applying the cathodic protection.

**Keywords:** milk pasteurization • cooling pipes • corrosion • inhibitors • cathodic protection