

**Teresa Jamroz,
Barbara Sencio,
Henryk Michalski**

Institut Inżynierii Chemicznej
i Procesowej
Politechnika Łódzka

Odporność powłok polimerowych w serwatce

Korozja i jej skutki techniczne systematycznie niszczą majątek narodowy. Koszty ponoszone z tytułu tych strat są znaczącym problemem ekonomicznym dla polskiej gospodarki. Na przykład w 1985 r. straty zostały oszacowane na kwotę 1,87 biliona zł (wg cen 1985 r.), w tym bezpośrednio straty korozyjne wyniosły 56,1%, pośrednie 30,7%, a nakłady na ochronę przed korozją 13,2% (1,2). Ważnym zagadnieniem ekonomicznym staje się zatem ochrona urządzeń i materiałów konstrukcyjnych przed korozją.

Jednym z wielu proponowanych sposobów walki z korozją jest stosowanie powłok ochronnych, które najskuteczniej zabezpieczają powierzchnię metalu przed niszczącym działaniem wielu czynników fizyko-chemicznych i biologicznych. Stanowią one dużą grupę zróżnicowaną pod względem materiału i metod jego nanoszenia. Wyróżnia się powłoki: metaliczne, konwersyjne, nieorganiczne i organiczne (5).

Do powłok organicznych, obejmujących między innymi tworzywa sztuczne, należą powłoki polimerowe. Aby spełniały one dobrze rolę ochrony antykorozyjnej, muszą obok odporności na korozję posiadać dobrą przyczepność do podłoża, dużą twardość i elastyczność oraz niezmienną pod wpływem działania mikroorganizmów.

Dla zabezpieczenia tworzyw sztucznych przed niszczącym działaniem drobnoustrojów stosuje się obecnie tzw. mikrobiocydy, czyli związki chemiczne, które dodawane nawet w niewielkich ilościach uniemożliwiają rozwój drobnoustrojów. Innym rodzajem zabezpieczenia jest stosowanie takich składników kompozycji polimerowych, które mają charakter toksyczny lub obojętny w stosunku do mikroorganizmów, a tym samym są również niekorzystne dla ich rozwoju.

Powłoki polimerowe znajdują coraz większe zastosowanie przy budowie aparatury biotechnologicznej, gdzie wykorzystanie ich jako ochrony antykorozyjnej wymaga sprawdzenia odporności na działanie mikroorganizmów oraz ustalenia oddziaływania składu powłoki na przebieg bioprosesu prowadzonego z udziałem wybranego drobnoustroju.

W Zespole Inżynierii Bioprosesowej Instytutu Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Łódzkiej w ramach problemu węzłowego 03.7, a obecnie w CPBR 3.14 prowadzone są badania przydatności powłok polimerowych jako antykorozyjnych zabezpieczeń aparatury biotechnologicznej dla różnych procesów.

Badaniom poddane zostały następujące rodzaje krajowych powłok polimerowych produkowane w Zakładach Aparatury Chemicznej „Metalchem” w Opolu:

- chemoutwardzalna żywica epoksydowa o nazwie FEPCHEM,
- termoutwardzalna żywica fenolowo-epoksydowa o nazwie FEPTERM CH, FEPTERM WC i FEPTERM SP,
- termoutwardzalna żywica fenolowo-formaldehydowa o nazwie FENOTERM.

Jednym z kierunków prowadzonych badań jest określenie odporności wymienionych powłok w serwatce, która stanowi produkt uboczny przemysłu mleczarskiego, gdzie gromadzenie jej w dużych ilościach stwarza wiele problemów z wykorzystaniem i zagospodarowaniem tego odpadu. Ze względu na bogaty skład chemiczny jest cennym źródłem węgla, tlenu i azotu.

Obecne w serwatce rozpuszczalne białka ($\sim 1,0\%$) typu albuminy, globuliny oraz rozpuszczalny cukier mlekowy laktoza ($5,0\%$), jak również witaminy i sole mineralne ($0,9\%$), preferują ją jako potencjalny surowiec do otrzymywania wysokowartościowego białka paszowego. Deficyt paszowy, szczególnie odczuwalny w hodowli zwierzęcej, zwraca tym większą uwagę na potrzebę racjonalnego wykorzystania serwatki. Proces ten wiąże się jednocześnie z dążeniem przemysłu mleczarskiego do oczyszczenia i unieszkodliwienia jej przed odprowadzeniem do ścieków komunalnych. Podczas utylizacji serwatki istnieje możliwość zredukowania ilości substancji obciążających wody przemysłowe w $95-97\%$.

Badania odporności powłok na działanie serwatki obejmowały kontrolę zmian jakościowo-ilościowych według metodyki opracowanej w Zespole Inżynierii Bioprocessowej i przedstawionej w „Inżynierii i aparaturze chemicznej” (4). Zmiany jakościowe dotyczyły wyglądu zewnętrznego powłoki i uwzględniały zachowanie połysku, wystąpienie zmatowienia i zmiany barwy, pęcznienia, pęczczenia lub łuszczenia. Zmiany ilościowe określano za pomocą nasiąkliwości, ubytku lub przyrostu masy oraz szybkości korozji.

Uwzględniając zmiany masy próbek, obserwacje wizualne oraz szybkość korozji, opracowano skalę odporności powłok polimerowych na działanie czynników mikrobiologicznych (tab.1).

Tabela 1

Skala odporności powłok polimerowych

Grupa odporności	Stopień uszkodzenia	Uwzględnione kryteria
bardzo odporne	0	przyrost masy $0-2\%$, ubytek $0-0,5\%$ bez zmian w wyglądzie powłoki i środowiska; V_p poniżej $0,002$ mm/rok
odporne	1	przyrost masy $2-5\%$, ubytek $0,5-1\%$, małe zmiany w wyglądzie powłoki i środowiska; V_p $0,002-0,01$ mm/rok
średnio odporne	2	przyrost masy $5-10\%$, ubytek $1-2\%$, zmiany w wyglądzie powłoki oraz środowiska; V_p $0,01-0,1$ mm/rok
mało odporne	3	przyrost masy $10-15\%$, ubytek $2-5\%$, znaczne zmiany w wyglądzie powłoki lub środowiska; V_p $0,1-1,0$ mm/rok
nieodporne	4	przyrost masy powyżej 15% , ubytek powyżej 5% , zniszczenie powłok, zmiany w środowisku; V_p powyżej 1 mm/rok

Odporność powłok ekspozycyjnych przez okres 2 lat w serwatce pochodzącej z Zakładu Mleczarskiego w Nowosolnej charakteryzują dane przedstawione w tab. 2, 3 i na rys. 1. Długoterminowe badania odporności powłok, jako materiałów ochronnych, obejmowały kontrolę po okresie 2,6,9,12,15 i 24 miesiącach przechowywania ich w warunkach statycznych.

Długotrwałe działanie serwatki na powłoki przechowywane w temperaturze pokojowej nie wywołało zmian w wyglądzie powierzchni powłok typu FEPTERM CH, FENOTERM i FEP-CHEM, natomiast w przypadku FEPTERM WC i FEPTERM SP zaobserwowano zmianę barwy, jak na to wskazują dane (tab. 2).

Tabela 2

Ocena wizualna powłok po 24 miesiącach ekspozycji w serwatce

Nazwa powłoki	Zmiana barwy	Pęcznienie	Pęcherzenie	Łuszczenie
FEPICHEM – czerwona z połyskiem	–	–	–	–
FEPTERM CH – wiśniowa błyszcząca	–	–	–	–
FEPTERM WC czerwona bez połysku	+	–	–	–
FEPTERM SP piaskowa bez połysku	+	–	–	–
FENOTERM wiśniowa błyszcząca	–	–	–	–

(–) brak zmiany; (+) zmiana

Przedstawione obliczenia zmian masowych dla powłok poddanych działaniu serwatki wykazały, że następował przyrost lub ubytek masy poszczególnych powłok.

Tabela 3

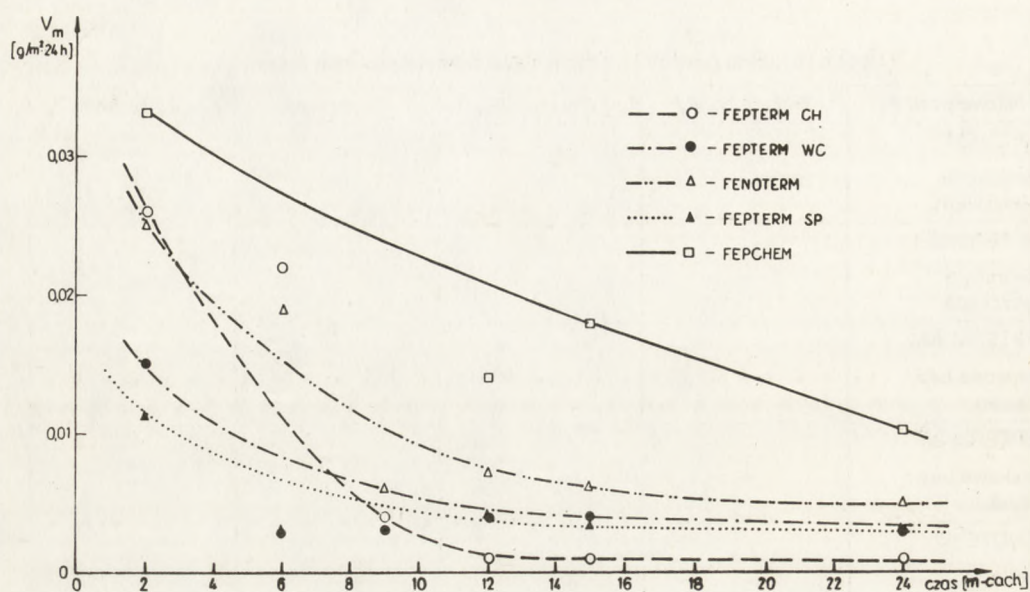
Zmiany masy (%) powłok polimerowych ekspozycyjnych w serwatce

Czas działania serwatki (m-c)	FEPICHEM	FEPTERM CH	FEPTERM WC	FEPTERM SP	FENOTERM
2	0,018	0,043	0,026	-0,045	0,152
6	0,284	0,062	0,016	-0,019	0,089
9	–	0,027	-0,021	–	0,046
12	0,253	0,009	-0,044	-0,085	0,100
15	0,399	0,016	-0,056	-0,062	0,074
24	0,447	0,031	-0,055	-1,017	0,104

Według przyjętej skali odporności (tab. 1) powłoki FEPTERM CH, FEPTERM WC, FENOTERM i FEPICHEM zachowywały bardzo dobrą odporność na działanie serwatki przez okres 2 lat. Jedynie w przypadku powłoki FEPTERM SP stwierdzono duży ubytek masy, przekraczający 1%, co obniżyło jej przydatność ochronną (tab. 1).

Podczas kontroli trwałości powłok w wymienionych przedziałach czasowych, stwierdzono zróżnicowanie szybkości korozji w czasie (rys. 1).

Największa szybkość korozji wystąpiła w pierwszych miesiącach przechowywania w serwatce, a następnie dla powłok FEPTERM CH, FEPTERM WC, FEPTERM SP i FENOTERM uległa gwałtownemu obniżeniu i utrzymywała się na stałym poziomie charakterystycznym dla każdej powłoki – aż do końca prowadzonych badań.



Rys. 1. Zmiana szybkości korozji powłok polimerowych eksponowanych w serwatce.

Zjawisko występowania największych zmian masowych w pierwszym okresie działania środowiska na materiał ochronny, związane jest najprawdopodobniej z adsorpcją i agresywnością składników środowiska i intensywnym wymywaniem składników kompozycji polimerowych. Proces ten, jak wynika z dalszych obserwacji, ulega stabilizacji; ustala się równowaga pomiędzy fazą stałą powłoki a fazą ciekłą środowiska i obserwujemy odporność utrzymującą się do końca badań na zbliżonym poziomie, charakterystycznym dla każdej z powłok.

Modelowym procesem dla badań dynamicznych było drożdżowanie serwatki. W podłożu serwatkowym namnażano biomasę szczepu *Kluyveromyces fragilis* ATCC LOCK 105 w obecności powłok polimerowych. Odporność powłok określano po 15 cyklach hodowlanych, z których każdy trwał 24 godz.

Powłoki polimerowe obecne w hodowlach nie spowodowały zakłóceń w przebiegu procesu uzyskiwania biomasy drożdżowej. Wpływ środowiska w tym procesie nie wywołał również istotnych zmian w samych powłokach. Nie stwierdzono pęcznienia, pęcherzenia czy luszczania powierzchni – zaobserwowano jedynie wystąpienie trwałego białego nalotu na każdej z badanych powłok.

W czasie procesu drożdżowania serwatki następował przyrost masy powłok. Poziom tych zmian nie przekroczył 2%, co nadal pozwalałoby zaliczyć je do grupy powłok bardzo odpornych. Jednakże wielkością znacznie obniżającą przydatność technologiczną powłok była duża szybkość ich korozji.

Na podstawie przedstawionej skali odporności scharakteryzowano trwałość badanych powłok po 2-letnim okresie przechowywania w serwatce (warunki statyczne) oraz po ekspozycji w procesach drożdżowania serwatki (warunki dynamiczne).

Porównanie statycznych i dynamicznych warunków działania serwatki, przedstawione w tab. 4, pozwala stwierdzić, że odporność badanych powłok zależy w istotnym stopniu od ruchu środowiska. Wraz z ruchem cieczy następuje zwiększenie intensywności wnikania cząstek

środowiska w strukturę powłoki materiału zabezpieczającego. Niszczy to warstwę ochronną, ułatwiając dyfuzję makromolekuł do wewnątrz. Zmiany takie zaobserwowano w próbkach poddanych działaniu mikroorganizmów i w próbach kontrolnych bez ich udziału.

Tabela 4

Stopień odporności powłok polimerowych w procesie drożdżowania serwatki

Nazwa powłoki, Rodzaj badań	Zmiany masy	Zmiany wizualne	Szybkość korozji	
FEPCHEM	statyczne	0	1	1
	dynamiczne	0	1	2
FEPTERM CH	statyczne	0	0	0
	dynamiczne	0	1	3
FEPTERM WC	statyczne	0	1	0
	dynamiczne	0	1	3
FEPTERM SP	statyczne	1	1	1
	dynamiczne	0	1	3
FENOTERM	statyczne	0	1	0
	dynamiczne	0	1	3

Według wprowadzonej oceny stwierdzono, że badane krajowe powłoki polimerowe spełniają warunki materiału antykorozyjnego w stosunku do serwatki, w warunkach statycznych. W warunkach dynamicznych następuje silny wzrost szybkości korozji, wykluczający tym samym większość powłok jako zabezpieczenie aparatury przed zniszczeniem materiałowym. Jedynie powłoka FEPTERM CH zachowała dobrą odporność i może być wykorzystana jako ochrona urządzeń stosowanych w tym środowisku.

Literatura

- Liskowacki J., Żuławska K., (1989), Ochrona przed korozją, 2.
- Liskowacki J., Karcz Cz., (1989), Ochrona przed korozją, 5, 101–105.
- Jakubowska J., (1975), Przemysł spożywczy, XXIX, 328–332.
- Jamroz T., Michalski H., Sencio B., (1989), Inżynieria Chemiczna, 1, 23–25.
- Zyska B., Cioplik Z., Wichary H., Klich B., (1988), „Mikrobiologiczna korozja wybranych powłok ochronnych”, Konferencja naukowa – „Powłoki ochronne”, Materiały konferencyjne, Częstochowa, II, 32–53.

Resistance of Polymer Coatings in Whey

Summary

Five Polish-made polymer coatings applicable in bioprocess equipment were tested in respect of their resistance. Resistance of chemically and thermally hardened coatings to a prolonged action of whey under static and dynamic conditions was determined experimentally. On the basis of long-term investigations it was found that the polymer coatings are applicable as anticorrosives in whey only under static conditions.

Adres dla korespondencji:

Teresa Jamroz, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 175, 90–924 Łódź.