

Авторефер.

О. 44

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР
ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ПИЩЕВОЙ И ХОЛОДИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Г. Сидоренко
З. Гринберг

Инж. ОСИПОВ А. М.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОНСЕРВНОЙ ТАРЫ
И ОБОРУДОВАНИЯ ИЗ ХРОМИСТЫХ
СТАЛЕЙ И ИХ ВЛИЯНИЕ
НА КАЧЕСТВО КОНСЕРВОВ**



Автореферат диссертации на соискание
ученой степени кандидата технических наук

Перечислет 1984

664
0-

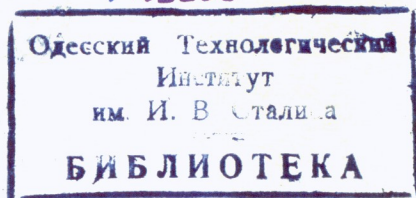
Инж. ОСИПОВ А. М.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНСЕРВНОЙ
ТАРЫ И ОБОРУДОВАНИЯ
ИЗ ХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ
И ИХ ВЛИЯНИЕ НА КАЧЕСТВО
КОНСЕРВОВ

□

Автореферат диссертации на соискание
ученой степени кандидата технических наук

✓ 192258



ОДЕССА — 1958

Экспериментальная часть работы выполнялась в Украинском научно-исследовательском институте консервной промышленности, на консервных заводах им. Ворошилова в г. Одессе, им. 1-го Мая и им. Ткаченко в г. Тирасполе, на заводе пищевых концентратов № 2 в г. Москве и Московском авиационном технологическом институте.

В решениях XX съезда КПСС и V сессии Верховного Совета Союза ССР указывается на необходимость дальнейшего всемерного развития пищевой промышленности. Одной из основных отраслей пищевой промышленности является консервная промышленность. В дореволюционной России производство консервов было организовано на мелких полукустарных заводах, имевших технически несовершенное оборудование. В 1913 г. было выработано всего 95 млн. банок консервов, из них плодовоовощных 18 млн. банок.

В период первой пятилетки (1928—1932 гг.) в связи с индустриализацией страны, ростом городского населения, освоением северных районов потребность в консервах стала возрастать и по существу начала создаваться новая отрасль пищевой промышленности—консервная. Перед началом второй мировой войны в 1940 г. общий выпуск консервов по СССР достиг 1113 млн. банок. Во время войны консервная промышленность подверглась большим разрушениям. Благодаря проведенным мероприятиям по восстановлению и строительству новых консервных предприятий в 1955 г. выработано по СССР 3223 млн. банок консервов. В директивных указаниях промышленности в конце VI пятилетки (1960 г.) должно быть выработано 5580 млн. банок консервов. По проектируемому плану расфасовки консервов на изготовление консервной тары и крышек для стеклянных банок расход белой жести составит 310 тыс. тонн в год. Кроме того, необходимо для изготовления деталей оборудования, соприкасающихся в процессе производства с консервными средами, инвентаря и прочих нужд расходовать в год 5—7 тыс. тонн коррозионно-стойких металлов.

Из приведенных данных видно, что консервная промышленность является большим потребителем металла. Применяемые для изготовления тары белая жечь, алюминий, черная лакированная жечь, а для коррозионно-стойких деталей оборудования медь, бронза, алюминий, углеродистая сталь, покрытая стекловидной эмалью, — не удовлетворяют всем требованиям промышленности.

ния, в случаях отслаивания их, делают консервы непригодными к употреблению.

Продукты коррозии олова, меди нормируются санитарными органами. Дополнительные покрытия лаком увеличивают стоимость тары на 10 — 15 процентов, требуют организации специальных лакировочных цехов с большой производственной площадью и дорогостоящим оборудованием. Очень сложно получить беспористые лаковые покрытия. Наличие пор увеличивает брак консервов от точечной коррозии. Применение лагов на копальной основе ухудшает вкусовые качества консервов. Сорта лагов для наружных покрытий и техника покрытий консервных банок недостаточно разработаны.

Консервная тара из алюминия и черной лакированной жести пригодна только для ограниченного ассортимента консервов, не имеющих повышенной активной кислотности.

Вес стеклянной тары значительно больше металлической. Перевозки пустой стеклянной тары увеличивают загрузку железнодорожного транспорта и затрудняют снабжение консервами отдаленных северных районов, экспедиций.

Приведенные данные показывают, что применяемые в консервной промышленности для изготовления тары и оборудования материалы полностью не удовлетворяют требования промышленности, а поэтому необходимо изучить возможности изготовления тары и оборудования из металлов, более удовлетворяющих нужды промышленности.

Нами в данной работе рассматривается возможность применения хромистых кислотостойких сталей. За последние 25 — 30 лет нержавеющие, кислотостойкие и жароупорные стали получили широкое применение в промышленности. Эти стали относятся к группе сплавов железа с хромом или железо-хром-никель. К сплавам часто добавляют для придания им различных свойств титан, молибден, ниобий, марганец, но основным легирующим материалом, придающим стали свойство не окисляться, является хром, создающий на поверхности очень прочную оксидную пленку. Для изготовления оборудования пищевая промышленность начала применять хромо-никелевые кислотостойкие стали, в состав которых входит никель в количествах 9 — 11 процентов. Никель улучшает технологические качества стали, но это дорогостоящий, а главное весьма дефицитный металл. Недостаток никеля является одной из основных причин, лимитирующих выпуск хромо-никелевых сталей. Поэтому имеет большое значение подбор и изучение марок кислотостойких сталей, в состав которых не входит никель или с незначительным содержанием его, такие стали должны обладать хорошей коррозионной стойкостью и механическими свойствами, пригод-

ными для изготовления оборудования и тары в консервной промышленности.

В последние годы Главным управлением консервной промышленности МППТ СССР совместно с кафедрой металловедения Московского авиационного технологического института были организованы исследования по изучению хромистых сталей для нужд консервной промышленности.

Проведенные испытания разработанных МАТИ сплавов и марок хромистых сталей ЭИ-657 и ЭИ-457 показали, что механические показатели и теплопроводность стали ЭИ-657 и ЭИ-457 мало отличаются от показателей, которые имеет хромо-никелевая сталь с содержанием хрома 18 процентов и никеля 9 — 11 процентов. Стали хорошо обрабатываются давлением.

В отличие от других марок хромистых сталей сталь ЭИ-657 хорошо сваривается. При сварке в зоне сварного шва не наблюдается большого роста зерна, шов получается прочный. У стали ЭИ-457 наблюдается большой рост зерна, поэтому шов и прилегающая к сварному шву зона склонны к образованию трещин. Таким образом, изучаемые хромистые стали по своим механическим показателям и теплопроводности пригодны для нужд изготовления оборудования и тары в консервной промышленности. Можно рекомендовать, как основной материал, заменяющий хромо-никелевую сталь, сталь ЭИ-657, содержащую углерода до 0,15 процента, кремния — до 1 процента, хрома 25 — 28 процентов, никеля 1 — 2 процента и азота 0,18 — 0,25 процента. Из этой стали можно изготавливать детали оборудования, требующие различных видов технологической обработки металла в процессе изготовления оборудования (гиб, сварка, штамповка и т. д.); для деталей оборудования, не требующих сварки, может быть также применена сталь ЭИ-457. Для консервной тары, имеющей сварной продольный шов, лучше применять сталь ЭИ-657. При изготовлении цельнотянутых банок можно применять хромистые стали с содержанием хрома 17 процентов и выше, в том числе и сталь ЭИ-457, но желательно (для лучшей штампуемости) с прибавкой титана.

Исследование скорости коррозии хромистых сталей в консервных средах и опытное изготовление из них оборудования и банок для консервов

Для выявления коррозионной стойкости хромистых кислотостойких сталей в консервных средах нами проведены сравнительные испытания влияния сред на скорость коррозии: белой жести, алюминия, меди, хромо-никелевой и рекомендуемой для замены ее хромистых сталей. Образцы подвергались испытаниям в жидкой, паро-жидкой и паровой фазах при темпера-

туре 100°C в течение 100 час. на специально изготовленной для данных испытаний установке. Скорость коррозии определялась, в соответствии со стандартной методикой, потерей в весе. Образцы металлов испытывались в наиболее агрессивных консервных средах, с которыми приходится встречаться в производственных условиях: острый томатный соус, кабачковая икра, сульфитированное яблочное пюре и 10-процентный раствор поваренной соли.

Результаты проведенных опытных работ по определению скорости коррозии дали основание сделать следующие выводы:

а) коррозионная стойкость всех испытанных марок кислотоустойчивых сталей в консервных средах значительно выше, чем стойкость меди, алюминия и белой жести;

б) хромистые стали с содержанием от 17 до 25 процентов хрома, дополнительно легированные в разных вариантах азотом, титаном, никелем, обладают высокой коррозионной стойкостью (паровая, паро-жидкая, жидкая) в средах и всех фазах томатного соуса, кабачковой икры, сульфитированного яблочного пюре и раствора поваренной соли;

в) наибольшую коррозионную стойкость в указанных средах и фазах показали образцы хромистой стали ЭИ-657;

г) наиболее агрессивной средой для сталей оказалось сульфитированное яблочное пюре, но и в этой восстановительной среде наибольшую коррозионную стойкость показала сталь ЭИ-657.

Возможность замены для изготовления консервной тары и оборудования хромо-никелевых сталей хромистыми сталями рассматривалась в 1954 г. на совместном совещании Технического управления и Технологического совета Министерства промышленности продовольственных товаров СССР. По докладом автора настоящей работы и от МАТИ доцента т. Одесского Д. А. — автора сталей ЭИ-657 и ЭИ-457 было принято решение о возможности замены в пищевом машиностроении не только цветных металлов и эмалированного оборудования, но и дефицитной хромо-никелевой стали — хромистой сталью ЭИ-657, а для изготовления консервной тары принята сталь ЭИ-457. Совещание поручило изготовить образцы технологического оборудования и организовать выработку опытной партии консервов в таре из хромистой стали.

В начале 1955 г. под нашим наблюдением были изготовлены опытные варочные котлы ВК-50-1 из стали ЭИ-657 и установлены в фруктовом цехе Московского завода пищевых концентратов № 2. В котлах производилось уваривание фруктовых масс для изготовления повидла, джема, а также проводилась концентрация фруктовых экстрактов. Продукты изготавливались из вишен, абрикосов, земляники, яблок. Часто происходило уваривание предварительно сульфитированных полу-

фабрикатов, причем, удаление сернистого газа из полуфабрикатов велось непосредственно в котлах. Систематические наблюдения в течение трех лет за работой опытных котлов показали, что котлы работают нормально, видимых поражений коррозией поверхностей и сварочных швов не обнаружено, хотя удаляемый в процессе варки сернистый ангидрид в кислой среде обладает восстановительными свойствами, которые неблагоприятно действуют на оксидную пленку стали.

С целью изучения возможности изготовления и хранения консервов в таре из хромистой стали в 1954 г. на консервном заводе им. Ворошилова в г. Одессе было организовано изготовление банок из хромистой стали марки Х17Т. Банки № 4 емкостью 250 см³ изготавливались цельноштампованные из неполированной ленты холодного проката, толщиной 0,2 мм. Для испытания была выбрана сталь, не содержащая никеля и с относительно небольшим, для кислотостойких сталей, количеством хрома (17 процентов). Имелось в виду, что если эта наиболее дешевая марка стали окажется пригодной для консервной тары, предназначенной для длительного хранения, то стали ЭИ-457 и ЭИ-657, которые содержат больше хрома и обладают по данным проведенных нами испытаний более высокой коррозионной стойкостью в консервных средах, тем более будут пригодны для консервной тары.

Банки были изготовлены на оборудовании, установленном на заводе им. Ворошилова, для производства банок из белой жести. Консервная тара без дополнительных покрытий была заполнена: острым томатным соусом, томат-пастой, икрой из зеленых томатов, фаршированным перцем, осетриной с томатной заливкой и джемом из слив. Стерилизация проведена по обычным для консервов в банках из белой жести формулам. Было изготовлено более 400 банок консервов. После стерилизации была проведена дегустация, показавшая нормальные вкусовые качества изготовленных консервов. Банки хранились в течение трех лет в неоттапливаемых складах. Во время трехлетнего хранения случаев порчи консервов не было, проводимый нами периодический осмотр внешних поверхностей банок показал, что признаков коррозии, несмотря на неблагоприятные условия хранения, не имелось.

Определение суммарного хрома, перешедшего в консервы при хранении в таре и обработке на оборудовании, изготовленных из хромистых сталей

Во время хранения консервов в таре из кислотостойких сталей процессы коррозии протекают медленно, накопление продуктов коррозии незначительное, поэтому количественный и ка-

чественный состав продуктов коррозии нами определялся после трехлетнего хранения.

Продукты коррозии могут содержать составные части стали, из которой изготовлены оборудование и тара, т. е. главным образом железо и хром. Если железо не является токсичным и допускается в небольших количествах в консервах, то хром не всегда является безопасной примесью в пищевых продуктах.

Хром бывает в виде двух-, трех- и шестивалентных соединений. Шестивалентные соединения хрома являются сильными окислителями. Вредность шестивалентных соединений хрома объясняется тем, что, попадая в организм, они окисляют ткани организма и гемоглобин крови. Окисление покровных частей кожи и слизистой оболочки ведет к заболеваниям кератитом, дерматитом, желудочно-кишечным расстройством и нарушением нормальной работы печени.

Ряд исследователей (Пирогов, Заблочный, Леман, Гюнц, Жерерд) считает, что нижний предел токсичности шестивалентного хрома для человека находится в пределах 10 мг. Грушко Я. М. при наблюдениях токсичности шестивалентных соединений хрома и накопления их в организме подопытных кроликов считает, что при систематическом введении хрома в пределах 0,06 мг. на 1 кг живого веса животных задержки хрома и вредного действия его на организм не наблюдалось. В США по стандарту 1946 г. разрешается наличие 0,04 мг. хрома в одном литре питьевой воды. Приведенные данные дают право предположить, что даже систематическое введение шестивалентного хрома в организм человека в пределах до 4 мг. в сутки (при среднем весе 70 кг) не является вредным для организма.

Лазарев Н. В. и Астраханцев П. П., Леман, Акатзука и Фаерголл, Абрест, Хуферт и ряд других на основании многих исследований считают, что двух- и трехвалентный хром, не обладающий окислительными свойствами, не токсичен. Мнение известного токсиколога Лемана К. В. следующее: «Металлический хром, равно как хромовые и хромистые соединения, сульфат, хлорид хрома с точки зрения профессиональной гигиены не интересны. Их вредность вообще минимальна».

Действительно, хром обнаружен в продуктах питания: в муке содержится 1,87 мг/кг, крупе манной — 0,65 мг/кг, капусте — 0,31 мг/кг; в кормах для животных: сене — 1-3-4,2 мг/кг, в комбикормах — 0,46 — 1,15 мг/кг.

Хром обнаружен также в тканях животных и человека: в волосах — 2 мг/кг, ногтях — 1,2 мг/кг, почках — 0,28 мг/кг. Из приведенных данных следует, что очень важно установить не только количественный переход хрома из аппаратуры и тары в консервные среды, но и валентность хромистых соединений, входящих в продукты коррозии.

Современная аналитическая химия располагает рядом методов для количественного определения соединений хрома. Имеется также методика для определения хрома отдельно по валентностям, но только для чистых растворов соединений хрома. Методика определения соединений хрома в овощных и рыбных консервах, в которых очень часто имеется томат-паста, достаточно не разработана. Исследуемая среда представляет чрезвычайно сложный химический комплекс органических и неорганических соединений. В состав пасты входят: красящий пигмент, аскорбиновая и другие окислительные кислоты, моносахариды и ряд других соединений, поэтому методика определения хрома для чистых растворов солей хрома в данном случае неприменима.

Для определения хрома в консервах необходимо произвести их сжигание, а в минеральном остатке после сплавления определить хром. Сжигание и сплавление ведутся в окислительной среде, поэтому, если хром находился в консервах в трехвалентном виде, то после сжигания и сплавления хром окислится и будет иметь шестивалентную форму. Количественное определение переведенного из минерального остатка в раствор шестивалентного хрома может быть проведено различными методами. Наиболее распространен иодометрический метод. Проверка этого метода в наших условиях дала завышенные результаты, потому что в минеральном остатке содержатся катионы двухвалентной меди.

При выборе метода анализа необходимо отметить, что накопление хрома за период уваривания консервных полуфабрикатов в оборудовании из кислотостойких сталей, как будет показано ниже, находится в пределах 0,4 — 1 мг/кг продукта и, если отобранная навеска для сжигания будет взята 20 гр., то в ней содержится хрома только 8 — 20 μ , неточность при титровании в одну каплю поведет к большой ошибке, потому что одна капля 0,01 N раствора гипосульфита примерно эквивалентна 8 μ хрома.

Нами после сравнительных испытаний выбран колориметрический метод. Чувствительность дифенилкарбазидного метода значительно выше иодометрического. Характерная реакция с красно-фиолетовой окраской получается при добавлении дифенилкарбазид в подкисленный серной кислотой раствор, в котором содержится хром в шестивалентной форме. С катионами (трех- и двухвалентные соединения) хрома дифенилкарбазид не образует цветной реакции. С ионами железа и молибдена дифенилкарбазид дает окрашивание. Молибден в исследуемых нами сталях отсутствует, а если в растворе имеется железо, то необходимо пользоваться зеленым светофильтром и быстро проводить определение в течение нескольких минут, потому что окраска от присутствия железа появляется после прибавки де-

финилкарбазида через 10 — 15 минут. При применении указанной методики сжигание проводится также с окислителями, в связи с чем валентность хрома этим методом определить нельзя. Вопрос о валентности хрома в консервах рассматривается ниже.

Для получения сравнительных данных по накоплению продуктов коррозии при изготовлении джема из сульфитированного сырья в вакуум-аппаратах, изготовленных из хромо-никелевой стали (IX18H9T) и в опытных варочных котлах, изготовленных из хромистой стали ЭИ-657, нами были проведены опыты на пищекомбинатном заводе № 2 в г. Москве. Джем изготавливался из вишен, клубники, черники и слив. В результате варки на оборудовании, изготовленном из хромо-никелевой стали, в консервах найдено содержание суммарного (общего) хрома от 0,55 до 0,63 мг/кг джема, а в варочных котлах, изготовленных из стали ЭИ-657, от 0,55 до 0,60 мг/кг джема. Вторая серия опытов по накоплению хрома нами была проведена при уваривании экстрактов из яблочного и вишневого соков. После уваривания в вакуум-аппаратах (хромо-никелевая сталь) вишневый экстракт содержал хрома 0,66 мг/кг, яблочный экстракт 0,5 мг/кг, после уваривания в варочных котлах (сталь ЭИ-657) вишневый экстракт содержал хрома 0,75 мг/кг, а яблочный 0,6 мг/кг.

Проведенные опыты подтвердили лабораторные испытания, что коррозионная стойкость стали ЭИ-657 не ниже хромо-никелевой (IX18H9T).

Было проверено также накопление продуктов коррозии хромо-никелевых сталей (хрома) при уваривании томатной пасты на оборудовании, изготовленном на отечественных заводах и поступившем по импорту из Италии фирмы «Тито-Манцини» и Югославии фирмы «Единство». В импортном оборудовании внутренние поверхности полированные, а в отечественном неположенные. Состав стали примерно одинаков. Испытания проводились на консервных заводах им. Ворошилова, им. 1-го Мая и им. Ткаченко. В томатной пасте, уваренной на итальянском оборудовании, найдено 0,43 мг/кг, югославском — 0,53 мг/кг, отечественном — 0,56 мг/кг.

Из проведенных определений можно сделать вывод, что чистота обработки внутренних поверхностей аппаратов уменьшает коррозию, но не оказывает решающего влияния на образование продуктов коррозии в аппаратах при уваривании томатной пасты.

В 1957 г. были проведены анализы на содержание хрома в изготовленной нами в 1954 г. опытной партии консервов на заводе им. Ворошилова в банках из хромистой стали марки X17T. Из разных банок каждого вида консервов делалось не менее пяти определений. Определение суммарного (общего)

хрома проводилось дифенилкарбазидным методом. Среднее содержание хрома найдено: в томатной пасте — 1,65 мг/кг, перце фаршированном рисом с томатной заливкой — 1,62 мг/кг, икре из зеленых томатов — 1,9 мг/кг, остром томатном соусе — 4 мг/кг, джеме из слив — 0,98 мг/кг, осетрине в томатном соусе — 0,88 мг/кг. При осмотре внутренних поверхностей банок видимых признаков коррозии не обнаружено.

Из приведенных данных следует, что после трехлетнего хранения в консервах содержится хрома от 0,9 до 4 мг на кг продукта. Наибольшее количество хрома обнаружено в остром томатном соусе, наименьшее в осетрине и джеме. В группе овощных консервов содержание хрома находится в пределах 2 мг/кг.

Определение валентности хромовых соединений в консервах

По принятой методике, как указывалось выше, определить валентность, в которой находится хром в консервах, нельзя. Вместе с тем, попытаться определить валентность хрома необходимо, потому что полученные данные по содержанию хрома после трехгодичного хранения в консервах и даже в джемах, экстрактах и томатной пасте, при обработке их в оборудовании из кислотостойких сталей, свидетельствуют о том, что если обнаруженный в консервных средах хром находится в анионной форме, соединения которого токсичны, то применять кислотостойкие стали для изготовления консервной тары нельзя и даже вопрос о возможности использования оборудования из кислотостойких сталей должен быть пересмотрен. Если же хром переходит в консервную среду как катион, то выявленные количества переходящего хрома не влияют на пищевые качества консервов.

Для выяснения возможности определения валентности соединений хрома в консервах был проведен ряд лабораторных опытов по подбору методики. Как указывалось, при определении хрома в среде органических масс необходимо сжечь органическую часть исследуемого вещества. Нас, прежде всего, интересовал вопрос, можно ли подобрать такие условия сжигания, при которых валентность соединений хрома не будет меняться. Проведенные лабораторные опыты сжигания исследуемых консервов и с добавлением соединений хрома различных валентностей показали, что в различных средах (восстановительная, окислительная) по различным методам сжигания (мокрой, сухой) различных рН, а также при изменении температурных условий — не удается подобрать методику сжигания, которая гарантирует первоначальную валентность хрома.

Были также проведены работы по выведению хрома из вытяжек томатной пасты в осадок методом непосредственного

осаждения и методом соосаждения. Анализ осадка показал, что осадить хром в виде труднорастворимого хромата свинца (шестивалентное соединение) и гидроокиси хрома не удалось, в то же время сжигание раствора и последующая проба с дифенилкарбазидом установили наличие хрома в растворе. Последнее объясняется тем, что имеющиеся в томатной пасте оксикислоты образовали с трехвалентными соединениями устойчивые комплексные соединения, которые маскируют наличие хрома. Комплексные же соединения шестивалентного хрома с оксикислотами неизвестны. Отсюда можно сделать вывод, что невыпадение в осадок труднорастворимого хромата свинца свидетельствует об отсутствии в вытяжке из томатной пасты шестивалентного хрома. Хром находится в вытяжке в трехвалентной форме в виде комплексных анионных соединений с оксикислотами. Данное предположение было проверено по методу, предложенному Хомутовой, но и в этом случае при осаждении гидроокисью бария шестивалентный хром в осадке не найден, а трехвалентный оставался в растворе в виде комплексных соединений.

Попытка разделить хромовые соединения, применяя хроматографические методы анализа, не дала положительных результатов из-за наличия в растворах красителя, клетчатки, комплексных соединений и целого ряда катионов различных металлов.

Результаты проведенных различных аналитических исследований потребовали дополнительных подтверждений сделанных выводов о валентности хрома. Для этой цели был приготовлен модельный раствор («искусственная смесь»), по своему химическому составу, активной кислотности и восстановительно-окислительному потенциалу близкий к томатной пасте, но без клетчатки и окрашивающих пигментов. В этот раствор была помещена исследуемая нами хромистая сталь Х17Т. Опыт длился 100 часов при температуре 85°C. Хрома накопилось в конце опыта в «искусственной смеси» 2,09 мг в литре, что соответствует порядку накопления хрома в консервах после трехлетнего хранения. Проведенные анализы с помощью дифенилкарбазида через 25 — 50 и 100 час. показали, что хром переходит и находится в растворе только в трехвалентной форме.

В приготовленном растворе находятся аскорбиновая, лимонная кислоты и другие химические соединения, которые должны придавать исследуемой среде восстановительные свойства. Для проверки полученных результатов нами были проведены определения, в которых к модельному раствору, подкисленному серной кислотой, в присутствии дифенилкарбазида прибавлялся бихромат калия до получения устойчивой едва заметной розовой окраски. Средние из трех определений показали, что литр среды восстанавливает 4,9 мг шестивалентного

хрома. При дальнейших прибавках бихромата в растворе обнаруживается шестивалентный хром.

Из проведенных опытов можно сделать вывод, что если бы хром переходил в раствор даже в шестивалентной форме, то в испытуемом растворе хром восстановится до трехвалентного, если количество его не будет больше 5 мг/л. Химическая среда томатной пасты близка к среде модельного раствора и это дает право утверждать, что хром содержится в ней в трехвалентном состоянии.

Известно, что при окислении хрома в кислой среде необходимо применять сильные окислители, потому что потенциал реакции равен +1,36 в.



Проведенные нами измерения окислительно-восстановительного потенциала томатных продуктов показали, что потенциал для различных проб равен от +0,22 в до +0,26 в. Реакция томатной среды кислая, сильные окислители отсутствуют, а поэтому нет данных предполагать, что трехвалентный хром окисляется и переходит в шестивалентную форму.

Колотыркин Я. М. и Княжева В. М., изучая анодную пассивацию хрома в кислых растворах H_2SO_4 , установили, что пассивация хромом электрода находится в пределах значений окислительно-восстановительного потенциала от ± 0 до +1,1 в. Положительнее +1,1 в начинается перепассивация хрома. Валентность переходящего в раствор хрома определялась дифенилкарбазидным методом. Проведенные авторами аналитические исследования показали, что только в области перепассивации хрома в раствор переходят ионы шестивалентного хрома в равновесных соотношениях с ионами трехвалентного хрома. При более отрицательных значениях потенциала хром выделяется в виде трехвалентных соединений.

Сравнивая полученные нами значения потенциалов с проведенными исследованиями Колотыркиным Я. М. и Княжевой В. М. можно предположить, что и в наших условиях нег оснований для перехода хрома в шестивалентном виде.

Для подтверждения мы обратились с просьбой в научно-исследовательский институт им. Карпова определить величину стационарных потенциалов и величину потенциалов, когда сталь Х17Т находится в пассивном состоянии, и при каких значениях потенциала начинается перепассивация стали. Указанные определения мы просили провести в яблочном, абрикосовом соках, томатной пасте и изготовленном нами модельном растворе. Наши предварительные выводы полностью подтвердились. Область стационарных потенциалов, исследованных консервов и модельного раствора лежит в пределах от +0,1 до

—0,6 в. Перепассивация стали для фруктовых соков и раствора протекает при значениях +1,2 в, $\pm 1,3$ в, а для томатной пасты при +0,4 — +0,5 в. Проведенные исследования подтвердили, что нет оснований для перехода в продукты хрома в шестивалентной форме.

Заключение института им. Карпова следующее: «Сопоставление данных измерений стационарных потенциалов и поляризационных кривых показывает, что при растворении стали Х17Т в исследованных условиях без прохождения внешнего тока хром переходит в растворы в двух или трехвалентном состоянии».

Экономические подсчеты показали, что при замене хромо-никелевой стали хромистой сталью стоимость оборудования снизится, а при замене белой жести сталью Х17Т для изготовления консервной тары и крышек для стеклобанок — экономия составит 185 руб. на каждую тонну замененной белой жести.

ВЫВОДЫ

В работе рассмотрены вопросы, связанные с возможностью изготовления из хромистых кислотостойких сталей оборудования и тары для консервной промышленности взамен менее коррозионностойких металлов, применяемых в данное время, и взамен дефицитных и более дорогих хромо-никелевых сталей. Исследования показали, что для изготовления оборудования можно применять хромистые стали марок ЭИ-657 и ЭИ-457 и для консервных банок, помимо указанных сталей, также сталь Х17Т. Опытное хранение показало, что тара из хромистых сталей пригодна для долготного хранения консервов без дополнительных лаковых покрытий при неблагоприятных климатических условиях.

Применение хромистых сталей экономически выгодно.

Накапливание продуктов коррозии идет медленно и в небольших количествах, оснований для перехода хрома в консервы в виде шестивалентных соединений не имеется.

В условиях развития в Советском Союзе тяжелой промышленности, большого строительства крупных электростанций имеется полная возможность в значительных размерах использовать в консервной промышленности хромистые стали с должным экономическим эффектом.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ:

Инж. Осипов А. М. — Возможность применения высокохромистых сталей для изготовления технологического оборудования пищевой промышленности.

Материалы международной конференции по обмену опытом в консервной промышленности. Доклад от СССР, Москва, 1957 г.

Инж. Осипов А. М. — Высокохромистая сталь, как материал для изготовления технологического оборудования в пищевой промышленности.

Технический бюллетень № 4 по обмену опытом предприятий пищевой промышленности, г. Одесса, 1958 г.

Инж. Осипов А. М. — Содержание хрома в консервах, изготовленных с применением тары и оборудования из кислотостойкой стали.

Журнал «Консервная промышленность» № 5, г. Москва, 1958 г.

