ГЕОЭКОЛОГИЯ

УДК 628.544

DOI 10.52928/2070-1683-2023-33-1-90-93

КОРРОЗИЯ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ В ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИХ РАСТВОРАХ

A.В. ПОСПЕЛОВ¹), канд. хим. наук, доц. И.В. МАЦУКЕВИЧ²), канд. хим. наук А.А. КАСАЧ³), М.А. КОМАРОВ⁴), С.Н. РОЖКО⁵)
(^{1), 3), 4}Белорусский государственный технологический университет, Минск, ²⁾ИОНХ НАН Беларуси, Минск, ⁵⁾ИЖХ НАН Беларуси, Минск)
¹⁾pospelov.ip@gmail.com, ²⁾irinavas.k1975@gmail.com, ³⁾kasach2018@bk.ru, ⁴⁾makkom1995@gmail.com, ⁵⁾svetlana89rozhko@gmail.com

Дезинфекция поверхностей является актуальной мерой для инактивации микроорганизмов и вирусов. Данная процедура используется практически повсеместно, от сооружений водоподготовки до медицинских учреждений и общественных объектов. Недостатком этих мер является усиление коррозии контактных поверхностей, часто выполненных из нержавеющих сталей, сопровождающееся вымыванием тяжелых металлов из них. Согласно рекомендациям ВОЗ, наибольшее количество дезинфицирующих веществ представляет собой растворы гипохлоритов. В статье исследовано коррозионное воздействие дезинфицирующих веществ на нержавеющие стали трехсотой серии. Для исследований использовали хлорсодержащие растворы в концентрации 2 мас.% в пересчете на гипохлорит ион и насыщенную озоном воду в качестве альтернативного варианта дезинфицирующего раствора. Результаты исследований показали, что наибольшее коррозионное воздействие на исследуемые нержавеющие стали оказывают растворы гипохлорита натрия и гипохлорита кальция. При этом наибольшее вымывание металлов из исследуемых сталей происходит при использовании раствора гипохлорита кальция. Использование насыщенной озоном воды не приводит к вымыванию тяжелых металлов из всех исследуемых сталей.

Ключевые слова: дезинфекция, нержавеющие стали, тяжелые металлы, коррозия.

Введение. Дезинфекция поверхностей различных видов стали актуальна для пищевой промышленности, мест общественного питания, здравоохранения и др. В таких местах применяют растворы с высокими дозами активного хлора: 0,5–2 мас.% [1–3] и до 5 мас.%. В имеющейся литературе содержится относительно мало информации о коррозии стали и практически отсутствуют данные о вымывании металлов в зависимости от различных параметров дезинфекции и типа дезинфицирующего средства при обработке поверхностей.

В целях борьбы с эпидемиями вирусов, как, например, во время пандемии коронавируса, при которой хлорсодержащие дезинфицирующие средства являются наиболее широко используемыми в мире дезинфицирующими средствами и одними из многих рекомендуемых ВОЗ, происходит масштабная обработка поверхностей, а во многих случаях сопровождающаяся использованием растворов с высокими концентрациями хлорсодержащих дезинфицирующих веществ. Это приводит в первую очередь к высокой коррозии металлических поверхностей, вызывающей разрушение поверхности или конструкции, а также вымыванию тяжелых металлов в окружающую среду, что наиболее опасно в объектах питания и медицинских учреждениях.

Дезинфицирующие средства на основе хлора не являются единственной альтернативой [4–6]. Ранее было показано, что дезинфекция поверхностей растворенным в воде озоном может быть перспективной с точки зрения коррозии и с экологической точки зрения [7–10]. Дезинфекция поверхностей имеет жизненно важное значение для предотвращения переноса патогенных микроорганизмов [11], но полное понимание ее краткосрочных и долгосрочных эффектов важно для выбора оптимальных вариантов с экологической, экономической и социальной точки зрения [12; 13].

В качестве целей данного исследования были выбраны:

- установить скорость электрохимической коррозии нержавеющих сталей 304, 316, 321 в хлорсодержащих средах и в растворенном в воде озоне;
- выяснить влияние процедур очистки на последующее высвобождение ионов тяжелых металлов и деградацию поверхности нержавеющих сталей;
- определить ускорение коррозионных процессов нержавеющих сталей после их дезинфекции в хлорсодержащих средах.

¹ Романовский В.И., Бессонова Ю.Н. Сравнительный анализ способов дезинфекции водозаборных скважин и сооружений водоснабжения // Перспективы развития и организационно-экономические проблемы управления производством: материалы междунар. науч.-техн. конф. В 2 т. / Белорус. нац. техн. ун-т. – Минск: Право и экономика, 2015. – Т. 1. – С. 211–226.

Методология исследований. Для исследований выбраны нержавеющие стали марок 304, 316 и 321. Также для исследования были взяты растворы гипохлорита натрия, гипохлорита кальция, хлорамина Б, хлорной извести и растворенного озона в воде. Исследуемая концентрация хлорсодержащих реагентов 2 мас.% активного хлора.

Количественный и качественный анализ миграции элементов из нержавеющих сталей проводили после 30 дней нахождения исследуемых сталей в исследуемых растворах дезинфицирующих веществ. Прибор Thermo Scientific iCAP 7200 ICP-OES использовался для анализа микроэлементов в жидкой фазе.

Электрохимические исследования проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке на потенциостате/гальваностате Metrohm Autolab PGSTAT 302N. В рамках электрохимических исследований измеряли потенциал открытого контура в течение 30 мин, а также выполняли последующие измерения потенциодинамическим методом со скоростью 1 мB/c c -200 до +1200 мB.

Основная часть. Потенциал открытого контура с течением времени измерялся в течение 30 минут для различных выбранных дезинфицирующих веществ (рисунок 1). Для всех исследуемых растворов потенциал открытого контура возрастал в течение времени 500 с. Эта тенденция в наибольшей степени наблюдалась для растворов гипохлорита натрия и кальция. Затем потенциал открытого контура стабилизировался на высоком уровне, проявляя активное коррозионное поведение в основном для растворов гипохлорита натрия и кальция. Установлено, что время стабилизации зависит от состава раствора и рН. Для хлорной извести потенциал открытого контура имеет самые низкие значения. Более высокие значения потенциала открытого контура наблюдались для растворов гипохлорита натрия и кальция. Органическое дезинфицирующее средство хлорамин Б, искусственная водопроводная вода и озонированная вода имеют близкие значения потенциала открытого контура и аналогичную тенденцию.

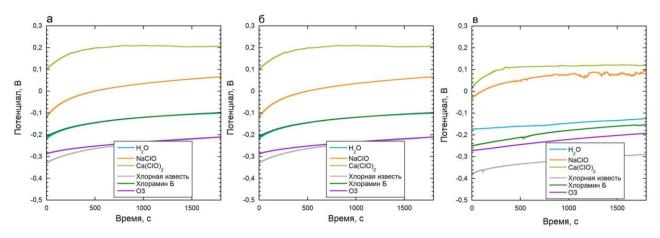


Рисунок 1. — Потенциал открытого контура для сталей 304 (a), 316 (б) и 321 (в) в исследуемых растворах

Измеренные значения потенциала образования питинга уменьшаются в ряду вода > вода насыщенная озоном > хлорамин Б > гипохлорит кальция > гипохлорит натрия > хлорная известь и составляют 1,37, 1,27, 1,09, 0,95, 0,87 и 0,58 соответственно. Полученные значения электрохимических измерений показывают, что наиболее коррозионно активными являются гипохлориты кальция и натрия.

Насыщенный раствор озона по измеренным электрохимическим показателям близок по значениям к питьевой воде, что объясняется образованием тонкой и плотной пленки продуктов коррозии на нержавеющих сталях, предотвращающих окисление стали.

Основными выщелоченными элементами из нержавеющих сталей были Fe>Cr>Ni>Mn>Мо с одинаковой тенденцией для всех хлорсодержащих растворов (рисунок 2). В воде и в растворенном в воде озоне все значения концентрации тяжелых металлов не превышают пределов обнаружения прибора. Суммарное выщелачивание элементов уменьшается в ряду сталей 304>316>321. Максимальное выщелачивание элементов наблюдалось для растворов Ca(ClO)₂. В растворах Ca(ClO)₂ общее выщелачивание металлов для 304 было в 4,1 раза выше по сравнению с 316 и в 4,9 раза выше по сравнению с 321. Максимальное выщелачивание молибдена наблюдалось для 316 в растворе Ca(ClO)₂. Для 304 стали использование NaClO привело к выщелачиванию в 2,2 раза меньшего количества ионов, чем при использовании хлорамина Б. Для стали 316 при использовании хлорамина Б выщелочилось в 2,5 раза больше элементов, чем при обработке NaClO. Для стали 321 использование хлорной извести, хлорамина и гипохлорита натрия дало практически одинаковые результаты. Для них полученные значения до 15 раз ниже, чем при обработке в растворе гипохлорита натрия. Наименьшее количество выщелоченных элементов было при использовании раствора хлорной извести для всех типов сталей.

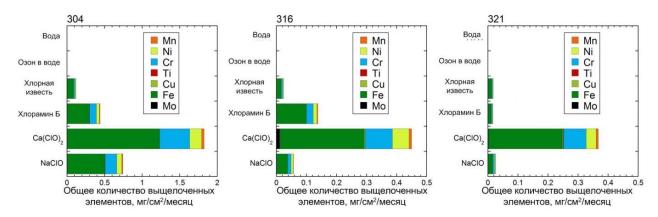


Рисунок 2. – Вымывание тяжелых металлов из исследуемых нержавеющих сталей

Полученные данные по шероховатости согласуются с результатами по вымыванию элементов. Наибольшие изменения в параметрах шероховатости заметны для стали 304. Значения параметра максимальная глубина впадины профиля самые высокие у раствора гипохлорита кальция.

Анализируя показатели шероховатости также становятся заметны различия при использовании воды и растворенного в воде озона. Наиболее существенны эти различия для стали 304. Значение средней шероховатости для стали 304 в растворенном в воде озоне более чем в 5 раз выше, чем в воде. Для сталей 316 и 321 изменения в параметрах шероховатости в растворенном в воде озоне несущественны, в сравнении с исходными значениями.

Выводы. В результате проведения исследований можно сделать выводы:

- при одинаковой концентрации активного хлора в исходном дезинфицирующем растворе наибольшее коррозионное воздействие на стали оказывают растворы гипохлорита натрия и гипохлорита кальция;
- насыщенный раствор озона по измеренным электрохимическим показателям близок по значениям к питьевой воде;
- наибольшее вымывание элементов и наибольшие показатели шероховатости вызывают растворы гипохлорита кальция;
 - наиболее перспективным дезинфицирующим веществом является насыщенная озоном вода;
- использование насыщенной озоном воды не приводит к вымыванию элементов из нержавеющих сталей, определяемых оптико-эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», задания 2.1.02 «Сорбционные, каталитические и мембранные материалы для водоочистки и водоподготовки», НИР 5 «Физико-химические основы коррозии материалов в дезинфицирующих средах и разработка экологичных и высокоэффективных способов дезинфекции» (2021–2023 гг.).

ЛИТЕРАТУРА

- Efficacy of different concentrations of sodium hypochlorite and chlorhexidine in disinfection of contaminated Resilon cones / V. Zand, A. Salem-Milani, S. Shahi et al. // Med Oral Patol Oral Cir Bucal. – 2012. – № 17(2). – P. 352.
- The Disinfection Characteristics of Ebola Virus Outbreak Variants / B.W.M. Cook, T.A. Cutts, A.M. Nikiforuk et al. // Sci. Rep. 2016. № 6. P. 38293.
- 3. Gallandat K., Wolfe M.K., Lantagne D. Surface cleaning and disinfection: Efficacy assessment of four chlorine types using Escherichia coli and the Ebola surrogate Phi6 // Environmental science & technology. −2017. −№ 51(8). − P. 4624–4631.
- 4. Романовский В.И., Жилинский В.В. Коррозионная устойчивость стали 15 к дезинфицирующим растворам // Тр. БГТУ. Сер. Химия и технология неорган. в-в. 2015. № 3(176). С. 29–34.
- 5. Романовский В.И., Жилинский В.В., Бессонова Ю.Н. Сравнительный анализ коррозионной устойчивости углеродистых сталей к дезинфицирующим растворам электрохимическим методом // Вестн. БрГТУ. Водохозяйств. стр-во, теплоэнергетика и геоэкология. 2016. № 2(98). С. 126–129.
- Hurynovich A.D., Romanovski V.I., Wawrzeniuk P. Analiza efektywności kaskadowego generator ozonu // Economia i środowisko. 2013. – № 1(44). – S. 156–164.
- Определение основных параметров дезинфекции и обеззараживания озоном сооружений питьевого водоснабжения / В.И. Романовский, В.В. Лихавицкий, М.В. Рымовская и др. // Тр. БГТУ. Сер. Химия и технология неорган. в-в. – 2015. – № 3(176). – С. 108–112.
- 8. Романовский В.И., Гуринович А.Д., Вавженюк П. Эффективность использования озона в технологии водоподготовки // Водоочистка. 2014. № 2. С. 66–70.
- 9. Анализ эффективности дезинфекции сооружений питьевого водоснабжения с использованием хлорсодержащих дезинфицирующих средств и озона / В.И. Романовский, М.В. Рымовская, Ю.Н. Бессонова и др. // Вестн. БрГТУ. Водохозяйств. стр-во, теплоэнергетика и геоэкология. 2015. № 2(92). С. 68–71.
- 10. Романовский В.И., Чайка Ю.Н. Коррозионная устойчивость углеродистых сталей к дезинфицирующим растворам // Тр. БГТУ. Сер. Химия и технология неорган. в-в. -2014. -№ 3(167). С. 47–50.
- 11. Shelf-Life of Chlorine Solutions Recommended in Ebola Virus Disease Response / Q. Iqbal, M. Lubeck-Schricker, E. Wells et al. // PLoS One. 2016. № 11(5). P. 0156136.

- 12. Романовский В.И., Рымовская И.В., Янь Фэн С. Сравнительный анализ эффективности дезинфекции сооружений водоснабжения дезинфицирующими растворами // Вода magazine. 2015. № 10(98). С. 18–21.
- 13. Гуринович А.Д., Романовский В.И., Бессонова Ю.Н. Эффективность дезинфекции озоном сооружений систем водоснабжения // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2016. № 10. С. 48–51.

REFERENCES

- Zand, V., Salem-Milani, A., Shahi, S., Akhi, M.T. & Vazifekhah, S. (2012). Efficacy of different concentrations of sodium hypochlorite and chlorhexidine in disinfection of contaminated Resilon cones. *Medicina oral, patologia oral y cirugia bucal*, 17(2), 352. DOI: 10.4317/medoral.17467.
- 2. Cook, B.W.M., Cutts, T.A., Nikiforuk, A.M., Leung, A., Kobasa, D. & Theriault, S.S. (2016). The Disinfection Characteristics of Ebola Virus Outbreak Variants. *Sci. Rep.*, (6), 38293. DOI: 10.1038/srep38293.
- 3. Gallandat, K., Wolfe, M.K. & Lantagne, D. (2017). Surface cleaning and disinfection: Efficacy assessment of four chlorine types using Escherichia coli and the Ebola surrogate Phi6. *Environmental science & technology*, 51(8), 4624–4631. DOI: 10.1021/acs.est.6b06014.
- 4. Romanovskii, V.I. & Zhilinskii, V.V. (2015). Korrozionnaya ustoichivost' stali 15 k dezinfitsiruyushchim rastvoram [Corrosion resistance of steel 15 to disinfectant solutions]. *Trudy BGTU. Ser. Khimiya i tekhnologiya neorgan. v-v [Proceedings of BSTU. Series Chemistry and technology of inorganic substances]*, 3(176), 29–34. (In Russ., abstr. in Engl.).
- 5. Romanovskii, V.I., Zhilinskii, V.V. & Bessonova, Yu.N. (2016). Sravnitel'nyi analiz korrozionnoi ustoichivosti uglerodistykh stalei k dezinfitsiruyushchim rastvoram elektrokhimicheskim metodom [Comparative analysis of the corrosion resistance of carbon steels to disinfectant solutions by the electrochemical method]. *Vestnik BrGTU. Vodokhozyaistv. str-vo, teploenergetika i geoekologiya* [Bulletin of BrGTU. Water management construction, heat and power engineering and geoecology], 2(98), 126–129. (In Russ., abstr. in Engl.).
- 6. Hurynovich, A.D., Romanovski, V.I. & Wawrzeniuk, P. (2013). Analiza efektywności kaskadowego generator ozonu. *Economia i środowisko*, 1(44), 156–164. (In Polish).
- 7. Romanovskii, V.I., Likhavitskii, V.V., Ryimovskaya, M.V. & Gurinovich, A.D. (2015). Opredelenie osnovnykh parametrov dezinfektsii i obezzarazhivaniya ozonom sooruzhenii pit'evogo vodosnabzheniya [Determination of the main parameters of disinfection and disinfection by ozone of drinking water supply facilities]. *Tr. BGTU. Ser. Khimiya i tekhnologiya neorgan. v-v [Proceedings of BSTU. Series Chemistry and technology of inorganic substances]*, 3(176), 108–112. (In Russ., abstr. in Engl.).
- Romanovskii, V.I., Gurinovich, A.D. & Vavzhenyuk, P. (2014). Effektivnost' ispol'zovaniya ozona v tekhnologii vodopodgotovki [Efficiency of using ozone in water treatment technology]. *Vodoochistka [Water treatment]*, (2), 66–70. (In Russ., abstr. in Engl.).
 Romanovskii, V.I., Zhilinskii, V.V., Bessonova, Yu.N., Kovalevskaya, A.M. & Likhavitskii, V.V. (2015). Analiz effektivnosti
- 9. Romanovskii, V.I., Zhilinskii, V.V., Bessonova, Yu.N., Kovalevskaya, A.M. & Likhavitskii, V.V. (2015). Analiz effektivnosti dezinfektsii sooruzhenii pit'evogo vodosnabzheniya s ispol'zovaniem khlorsoderzhashchikh dezinfitsiru-yushchikh sredstv i ozona [Analysis of the effectiveness of disinfection of drinking water supply facilities using chlorine-containing disinfectants and ozone]. Vestn. BrGTU. Vodokhozyaistv. str-vo, teploenergetika i geoekologiya [Bulletin of BrGTU. Water management construction, heat and power engineering and geoecology], 2(92), 68–71. (In Russ., abstr. in Engl.).
- 10. Romanovskii, V.I. & Chaika, Yu.N. (2014). Korrozionnaya ustoichivost' uglerodistykh stalei k dezinfitsiruyushchim rastvoram [Corrosion resistance of carbon steels to disinfectant solutions]. *Trudy BGTU. Ser. Khimiya i tekhnologiya neorgan. v-v [Proceedings of BSTU. Series Chemistry and technology of inorganic substances]*, 3(167), 47–50. (In Russ., abstr. in Engl.).
- 11. Iqbal, Q., Lubeck-Schricker, M., Wells, E., Wolfe, M.K. & Lantagne, D. (2016). Shelf-Life of Chlorine Solutions Recommended in Ebola Virus Disease Response. *PLoS One*, *11*(5), 0156136. DOI: 10.1371/journal.pone.0156136.
- 12. Romanovskii, V.I., Rymovskaya, I.V. & Yan' Fen, S. (2015). Sravnitel'nyi analiz effektivnosti dezinfektsii sooruzhenii vodosnabzheniya dezinfitsiruyushchimi rastvorami [Comparative analysis of the effectiveness of disinfection of water supply facilities with disinfectant solutions]. *Voda magazine [Water magazine]*, 10(98), 18–21. (In Russ., abstr. in Engl.).
- 13. Gurinovich, A.D., Romanovskii, V.I. & Bessonova, Yu.N. (2016). Effektivnost' dezinfektsii ozonom sooruzhenii sistem vodosnabzheniya [Efficiency of ozone disinfection of water supply systems facilities]. *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie [Water treatment. Water treatment. Water supply]*, (10), 48–51. (In Russ., abstr. in Engl.).

Поступила 24.04.2023

CORROSION OF STAINLESS STEELS IN DISINFECTANT SOLUTIONS

A. POSPELOV¹, I. MATSUKEVICH², A. KASACH³, M. KAMAROU⁴, S. ROZHKO⁵)

(^{1), 3), 4}Belarusian State Technological University, Minsk,

²IGIC NAS of Belarus, Minsk, ⁵IHCS NAS of Belarus, Minsk)

Surface disinfection is a relevant measure for the inactivation of microorganisms and viruses. This procedure is used almost everywhere, from water treatment facilities to medical institutions and public facilities. The disadvantage of these measures is the increased corrosion of the contact surfaces, often made of stainless steels and accompanied by the leaching of heavy metals from them. According to WHO recommendations, the largest amount of disinfectants is hypochlorite solutions. The article investigates the corrosive effect of disinfectants on stainless steels of the 300th series. For research, chlorine-containing solutions were used at a concentration of 2 wt.% in terms of hypochlorite ion and ozone-saturated water as an alternative disinfectant solution. The research results showed that solutions of sodium hypochlorite and calcium hypochlorite have the greatest corrosion effect on the studied stainless steels. In this case, the largest amount of leachable metals from the studied steels occurs when using a solution of calcium hypochlorite. The use of water saturated with ozone does not lead to the washing out of heavy metals from all the studied steels.

Keywords: disinfection, stainless steels, heavy metals, corrosion.