

HAc 清洗剂对不锈钢酒罐表面的腐蚀性分析

黄梨华 张纾松

(湖北关公坊酒业股份有限公司,湖北 宜昌 443112)

摘要: 通过电化学阻抗法和失重法测量 304 不锈钢材质酒罐在 50 °C 下,不同浓度 HAc 溶液清洗过程中的极化曲线、EIS 曲线及腐蚀速率,并进行现场清洗试验。结果表明,含 10 % HAc 的除垢清洗剂的清洗效果较好,且对不锈钢酒罐表面不会产生明显的腐蚀作用。

关键词: 不锈钢酒罐; 除垢清洗剂; 腐蚀性

中图分类号: TS262.3; TS261.4

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2011)11-0079-02

Analysis of the Corrosion on the Surface of Stainless Steel Liquor Vessel by Use of HAc Cleaning Agent

HUANG Lihua and ZHANG Shusong

(Hubei Guangongfang Liquor Industry Co.Ltd, Yichang, Hubei 443112, China)

Abstract: The polarization curve, EIS curve, and corrosion rate during the cleaning process of 304 stainless steel liquor vessel at 50 °C in different concentration of HAc agent were measured by immersion test and potentiodynamic cyclic polarization test, and field cleaning test was also carried out. The results indicated that satisfactory cleaning effects could be achieved by use of 10 % HAc cleaning agent with no evident corrosion on the surface of stainless steel liquor vessel.

Key words: stainless steel liquor vessel; HAc cleaning agent; corrosion

大型不锈钢储酒罐因自身金属性能稳定、外观简洁大方而在白酒生产企业中得到广泛应用。储酒罐按建设形式可分为室内型和露天型。室内型酒罐修建在大型仓库中,酒罐外界环境稳定,但建设成本高。露天型酒罐建设成本较室内型低,但容易受外界环境影响,特别是在夏天高温天气时,因储酒罐中基酒酒精含量高,易引起爆炸,所以,需采取冷却降温措施。目前,露天型酒罐采用较多的冷却方式是直接在酒罐表面喷水降温。由于冷却水硬度较高,加上沙尘附着,长时间会在酒罐表面形成棕褐色污垢,影响酒罐美观,需用特殊不锈钢清洗剂才能将酒罐表面污垢清洗干净。

不锈钢酒罐表面除垢清洗剂是用 HAc、缓蚀剂、渗透剂、金属材料保护剂等配制而成的酸性除垢清洗剂。缓蚀剂能和金属离子形成稳定络合物,溶解金属表面氧化物;渗透剂能促进水垢溶解及剥离;金属表面保护剂对水中难溶盐沉积产生阻垢作用,对不锈钢具有阴极保护作用。使用酸性较强的除垢清洗剂会对酒罐表面钝化膜产生一定影响。Kazumitsud 等研究 SUS329J1 材料在 HAc 中的腐蚀性,发现在 HAc 水溶液中,腐蚀速率低,而在无水 HAc 中的腐蚀速率高^[1]。Nakazawa 等人发现,430 材

料在 HAc 中的腐蚀速率受 HAc 的浓度和温度的影响很大,醋酸浓度达到 100 %,并在沸点的条件下,腐蚀速率非常大^[2]。笔者结合实际生产情况,对不锈钢酒罐材质 304 不锈钢在除垢清洗剂主要腐蚀因子——HAc 溶液中的腐蚀性进行了试验分析,可为不锈钢酒罐清洗剂的改良及酒罐清洗工艺提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 材料

试验材料为 304 不锈钢,其化学成分(质量分数,%)为: C 0.014、Mn 0.96、Si 0.61、P 0.015、S 0.011、Cr 17.12、Ni 12.56。

材料加工成 30 mm×30 mm×1 mm 不锈钢片。用酚醛塑料高温加压封边,样品表面用金相砂纸打磨抛光,用丙酮去脂,再用蒸馏水冲洗后,放置 24 h 备用。

电解池采用三电极系统,工作电极为 304 不锈钢,辅助电极为石墨,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为 Pt 电极,电极外用聚四氟乙烯材料封装;电解池用水浴锅控制温度在 50 °C。

试验所用溶液采用 A.R 级冰 HAc 和蒸馏水配制。

收稿日期: 2011-05-04

作者简介: 黄梨华(1972-),男,湖北宜昌人,湖北关公坊酒业股份有限公司总工程师。

1.2 试验方法

腐蚀失重试验: 将加工好的不锈钢样品称重后放入 50 ℃ 的 HAc 溶液中, HAc 浓度分别为 100 %、60 %、30 %、6 %、3 %、0.3 %, 时间为 14 d。试验结束后, 根据 GB/T16545—1996 “金属和合金的腐蚀试样上腐蚀产物的清除”中规定, 采用化学方法清除腐蚀产物, 具体配方为: 盐酸 500 mL ($\rho=1.19$ g/mL), 六次甲基四胺 3.5 g, 蒸馏水 500 mL。

电化学试验: 试验过程中极化曲线及电化学阻抗测量采用 M273 恒电位仪, 测量扫描速度为 0.166 mV/s, 扫描范围为相对腐蚀电位 -10 mV~10 mV (线性极化); 电化学阻抗谱测量频率范围为 100 kHz~10 mHz, 测量在腐蚀电位下进行, 交流正弦激励信号幅值为 5 mV。测试条件为: ①温度设定: 控制在 50 ℃ 下; ②HAc 浓度的影响: HAc 浓度分别为 100 %、60 %、30 %、6 %、3 % 和 0.3 %。

现场清洗试验: 在不锈钢酒罐表面选取 6 块面积为 1000 mm×1000 mm 大小且布满污垢杂质的试验区, 将配好的 1000 mL 不同浓度醋酸清洗液喷洒在试验区表面, 10 min 后, 用清水喷淋冲洗, 最后观察其清洗效果。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀速率测定

通过浸泡腐蚀失重试验对不同浓度 HAc 清洗剂作用的 304 不锈钢的平均腐蚀速率进行评价, 计算公式:

$$V=365 \times (M_1 - M_2) / (S \times t \times \rho) \quad (1)$$

公式: V——不锈钢试验样的年腐蚀率, mm/a;

M_1 ——试验前样品重量, g;

M_2 ——试验后样品重量, g;

S——样品暴露面积, mm²;

t——试验时间, d;

ρ ——样品的密度, g/mm³。

表 1 不同浓度 HAc 清洗剂作用的 304 不锈钢的平均腐蚀速率

HAc 清洗剂浓度 (%)	试验前样品重量 (g)	试验后样品重量 (g)	平均腐蚀速率 (mm/a)
100	6.7757	6.7363	0.1440
60	6.9233	6.9130	0.0376
30	6.7099	6.7068	0.0112
6	6.5796	6.5766	0.0109
3	6.7753	6.7747	0.0023
0.3	6.7919	6.7918	0.0001

表 2 不同浓度 HAc 清洗剂的现场清洗效果

HAc 清洗剂浓度 (%)	喷雾	冲淋	结论
100		无水 HAc 腐蚀性强, 放弃现场试验	
60	污垢有大量气泡, 污垢部分脱落	污垢易冲洗	表面有轻微腐蚀现象
30	污垢有大量气泡, 污垢部分脱落	污垢易冲洗	清洗效果较好, 无明显腐蚀现象, 但清洗成本较高
6	污垢有大量气泡, 污垢部分脱落	污垢易冲洗	清洗效果较好
3	污垢有极少量气泡, 污垢无脱落	污垢难冲洗	清洗效果不好
0.3	无气泡, 污垢无脱落	污垢难冲洗	清洗效果不好

表 1 结果显示, 含水醋酸对不锈钢腐蚀速率很低, 无水醋酸对不锈钢腐蚀速率较大。随着醋酸浓度增大, 清洗剂对 304 不锈钢的腐蚀速率呈上升趋势。

2.2 线性极化曲线

在不同浓度 HAc 清洗剂浸泡下, 304 不锈钢样品极化曲线(图 1)显示: 样品在含水 HAc 清洗剂中的腐蚀过程大体相同, 基本呈钝化状态; 样品在无水 HAc 清洗剂腐蚀过程中, 其 R_p 值呈先降低后升高最后趋于平稳的趋势。这可能是因为在开始阶段 304 不锈钢表面所形成的自然氧化膜遭到破坏, 基体金属开始腐蚀; 但随后腐蚀产物在 304 不锈钢表面不断聚集, 形成一层复合腐蚀膜, 这层腐蚀膜随腐蚀时间延长而不断增厚, 最终达到膜厚平衡值。

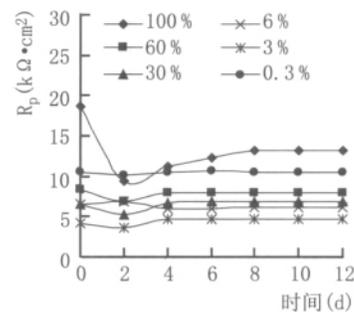


图 1 不同浓度 HAc 清洗剂浸泡下, 304 不锈钢样品的极化曲线

2.3 电化学阻抗(EIS)

图 2 是试验样浸泡在不同浓度下 HAc 清洗剂中的电化学阻抗谱图。阻抗谱均由一个时间常数的容抗弧组成, 表明 304 不锈钢在不同 HAc 浓度范围内的钝化膜均能保持稳定, 无点蚀发生。

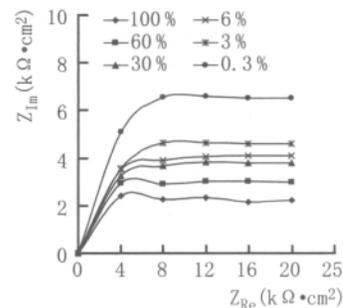


图 2 不同浓度 HAc 清洗剂浸泡下, 304 不锈钢样品的电化学阻抗谱图

2.4 现场清洗效果测试

清 TG 与正常对照组相比均无显著差异,10 倍、30 倍剂量组 TG 水平均显著低于高脂对照组 ($F=6.97, p < 0.0001$),溶剂对照组 TG 水平与正常对照及高脂对照组相比均无显著性差异。

2.2.3 苦荞酒对大鼠 TC 的影响

30 倍剂量组血清 TC 水平明显低于高脂对照组和正常对照组;溶剂对照组与正常对照组和高脂对照组相比均无显著性差异。

2.2.4 苦荞酒对大鼠 HDL-C 的影响

5 倍、10 倍、30 倍 3 个剂量组血清 HDL-C 水平与正常对照组相比无显著性差异,与高脂对照组相比也无显著性差异,溶剂对照组与正常对照组和高脂对照组相比有显著性差异($F=4.72, p < 0.01$)。

3 结论

采用高脂饲料建立大鼠脂代谢紊乱模型,枫林苦荞酒按人体推荐量的 5 倍、10 倍、30 倍预防性给予 30 d 后,与高脂对照组相比,10 倍、30 倍剂量组 TG 水平显著下降,30 倍剂量组 TC 水平明显降低,各剂量组 HDL-C 水平无显著改善。

苦荞酒的半数致死剂量 $LD_{50} > 200.0 \text{ mL/kg} \cdot \text{bw}$,属

(上接第 80 页)

试验过程进行现场清洗,其结果见表 2。

由表 2 可以看出,较高浓度的 HAc 清洗剂对不锈钢酒罐表面污垢有较好的清洗效果,但对其表面有腐蚀作用;较低浓度的 HAc 清洗剂对不锈钢酒罐表面污垢清洗效果不好;30%和 6%的 HAc 清洗剂对不锈钢酒罐表面污垢有较好的清洗效果,且在其表面无腐蚀现象。考虑到清洗成本,以 6%为最佳选择浓度。

3 结论

试验结果表明,304 不锈钢在含水低浓度 HAc 清洗剂中,不会产生明显腐蚀状况。HAc 清洗剂中 HAc 浓度应在 6%比较适合,能达到预定清洗效果。浓度过高,一

实际无毒物质。Ames 试验、小鼠骨髓微核试验与精子畸形试验均为阴性。大鼠 30 d 喂养试验中,按人体推荐摄入量的 25 倍、50 倍、100 倍给予受试物,并设立正常对照组。测定结果表明,各组大鼠体重增长、食物利用率、脏器比、血液学及血清生化等指标均在正常值范围内,各剂量组与相应对照组间的差异没有显著性;肝、肾、脾、胃肠、卵巢及睾丸病检中也没有发现与受试物有关的中毒性病变。

因此,适当饮用苦荞酒对于调节血糖、防治心血管疾病等具有一定保健功能。

参考文献:

- [1] 姜忠丽,耿晓文,王国华.浅谈苦荞麦的应用价值及栽培技术[J].杂粮作物,2006,26(6):437-438.
- [2] 易传祝,陈炜林,周月婵.洋葱提取物降血脂动物实验研究[J].中国热带医学,2010,10(5):575-576.
- [3] Huang TH, Mühlbauer RC, Tang CH, et al. Onion decreases the ovariectomy-induced osteopenia in young adult rats[J].Bone, 2008,42(6):1154-1163.
- [4] 中华人民共和国卫生部卫生监督司.保健食品功能学评价程序和检验方法.辅助降血脂检验方法[R].1996.

是成本增加,二是高浓度 HAc 在高温条件下对 304 不锈钢有一定腐蚀性。

参考文献:

- [1] Sekine Isao, Momi Kazumitsu[J]. Boshohu Gijutsu, 1989, 38(2): 71.
- [2] Sekine Isao, Hatakeyama Shuichi, Akazawa Yuji[J]. Electrochem. Acta., 1987, 32(6): 915.
- [3] 林玉华,杜荣归,胡融刚.不锈钢钝化膜耐腐蚀性与半导体特性的关联研究[J].物理化学学报,2005,21(3):740.
- [4] 程学群,李晓刚,杜翠薇.316 L 不锈钢在含氯高温醋酸溶液中的自钝化行为[J].北京科技大学学报,2006,28(9):840.

2011 年秋季全国糖酒商品交易会开幕

本刊讯 据《沈阳晚报》报道,2011 年秋季(第 85 届)全国糖酒商品交易会 10 月 10 日在沈阳国际展览中心隆重开幕。

全国糖酒会迄今已成功举办过 84 届,本届糖酒会由中国糖业酒类集团公司和沈阳市人民政府共同主办,中糖新世纪国际会展(北京)有限公司承办,沈阳市服务业委员会协办。

分别设立特装综合馆、葡萄酒及国际烈酒馆、酒类馆、食品饮料馆、调味品馆、食品机械馆以及食品包装专区、休闲食品专区和展现地方企业风采的辽沈专区等,总计展览面积近 11 万平方米,折合标准展位 5300 余个,参展企业近 3000 家,刷新了在东北地区举办糖酒会的最高纪录。

本届糖酒会在为参展商带来巨大收益的同时,也必将为沈阳及周边城市带来可观的经济效益和社会效益,对沈阳的经济发展起到积极的拉动作用,全面提升沈阳中心城市的对外影响力和辐射力,展示沈阳的新形象。(小小荐)

来源 沈阳晚报 2011-10-10