

сплавления — 1,0 мм, при замедленном отводе продуктов коррозии (положение стали 20 внизу) скорость коррозии 2,5 мм/год, глубина травления по линии сплавления — 0,1 мм, что свидетельствует о возможности повышения коррозионной стойкости сварных соединений при движении среды от нержавеющей стали к углеродистой.

2. При испытаниях композитных сварных соединений при нагружении до $0,90\sigma_T$ в кипящем растворе смеси нитратов кальция и аммония образцы, сваренные как по штатной технологии, так и при наплавке технического железа на кромки стали 08X18H10T, подверглись коррозионному растрескиванию.

УДК 620.193

О коррозионной стойкости оборудования при получении 7-аминоцефалоспороановой кислоты*

К. Р. Таранцева, М. И. Яхкин

Ижевская государственная технологическая академия

E-mail: kr@pgta.ac.ru

Статья поступила в редакцию 21.07.2008.

Произведен анализ коррозионной стойкости сталей 08X22H6T, 08X21H6M2T, 08X18G8H2T и 12X18H10T в процессе синтеза 7-аминоцефалоспороановой кислоты (7-АЦК). Показано, что в исследованных средах скорость коррозии всех указанных сталей соответствует баллу 7 и они являются весьма стойкими материалами. Однако относительно невысокая скорость коррозии исследованных сталей в исследованных средах не исключает попадания продуктов коррозии в 7-АЦК и далее в готовые лекарственные средства, что отрицательно сказывается на их качестве. В связи с этим при производственном освоении 7-АЦК в России необходим переход на энзиматические технологии ее получения. Эти технологии исключают использование агрессивных реакционных сред и позволяют получать 7-аминоцефалоспороановую кислоту высокого качества в промышленном масштабе.

стоимость. Высокие цены и низкая покупательская способность населения ограничивают применение цефалоспоринов в России, снижая тем самым ее лекарственную безопасность.

В настоящее время производство цефалоспориновых антибиотиков признано приоритетным направлением в России и в ближайшие годы планируется освоение их промышленного производства. В связи с этим актуально проведение исследований по определению коррозионной стойкости оборудования синтеза 7-АЦК и ее производных [1–3].

Методика эксперимента

Была исследована коррозионная стойкость эконнолегированных никелем сталей аустенитно-ферритного класса марок 08X22H6T, 08X21H6M2T и 08X18G8H2T и стали аустенитного класса 12X18H10T, разрешенных к применению в медицинской промышленности. Указанные стали обладают достаточными механическими свойствами, хорошими технологическими свойствами (свариваемость, штампуемость и др.) и, в большинстве случаев, удовлетворительной коррозионной стойкостью. В химическом машиностроении накоплен огромный положительный опыт изготовления реакционного и вспомогательного оборудования из этих сталей, поэтому они останутся основным конструкционным материалом на ближайшие годы.

Образцы для испытаний вырезались из листового проката промышленного производства вышеуказанных сталей, химический состав которых приведен в табл. 1. Дополнительную термическую обработку сталей не проводили и изучали их в со-

7-Аминоцефалоспороановая кислота (7-АЦК) является ключевым продуктом для синтеза подавляющего большинства полусинтетических цефалоспориновых антибиотиков — наиболее применяемых во всем мире лекарственных препаратов. Объем продаж цефалоспоринов составляет около 25 % от мирового объема продаж всех антибиотиков. Поэтому на международном рынке 7-АЦК является дорогостоящим товарным продуктом, пользующимся большим спросом, потребностью на который не удовлетворяется.

В России производства 7-АЦК в настоящее время нет, и, как следствие этого, существует необходимость закупки субстанций и готовых лекарственных форм цефалоспориновых антибиотиков за рубежом, что обуславливает их более высокую

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-08-00557).

стоянии поставки. Перед опытом образец зачищали наждачной бумагой, обрабатывали этиловым спиртом и промывали дистиллированной водой. Отношение площади поверхности образца к объему реакционной массы находилось в пределах 1 : 8 до 1 : 10, т. е. соответствовало регламентным условиям.

Для большинства полусинтетических цефалоспориновых антибиотиков общей является следующая технологическая схема их получения:

- получение цефалоспорина С;
- синтез 7-АЦК (производной цефалоспорина С);
- синтез конкретного полусинтетического антибиотика.

В настоящее время оптимальной химической технологией получения 7-АЦК, которую можно реализовать в промышленном масштабе, является метод с использованием хлорпроизводных фосфора (предпочтительно пятихлористого фосфора PCl_5) и силильной защитой реакционно-способных групп, позволяющий получать 7-АЦК с хорошим выходом [4]. Поэтому исследования коррозионной стойкости сталей выполняли на отдельных стадиях получения 7-аминоцефалоспориновой кислоты по этому методу. Состав испытательных сред и технологический режим отдельных стадий представлен

в табл. 2. Испытания проводили в лабораторных условиях в течение 500 ч

Оценка коррозионной стойкости выполнялась весовым способом с пересчетом на глубинный показатель (скорость коррозии) в мм/год, а также визуально. Образцы взвешивали на аналитических весах ВЛР-200 до и после испытаний с предварительным удалением продуктов коррозии. Коррозионный балл определяли по ГОСТ 13819—82 [5].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты коррозионных испытаний исследованных сталей на отдельных стадиях получения 7-АЦК приведены в табл. 3. Визуальным осмотром выявлено, что во всех испытательных средах стали подвергаются равномерной коррозии.

В технологической среде на стадии получения нативного раствора цефалоспорина С скорость коррозии сталей соответствует баллу 7 и они являются весьма стойкими. Сопrotивляемость коррозионному разрушению сталей 08X21H6M2T, 08X18Г8Н2Т и 12X18Н10Т практически одинакова, а сталь 08X22Н6Т обладает большей склонностью проникновения коррозии.

1. Химический состав сталей

Марка стали	Содержание элементов, % (мас.)										
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	S	P	N	Cu
08X22H6T	0,07	0,37	0,72	21,2	5,5	—	0,36	0,02	0,03	—	—
08X21H6M2T	0,07	0,34	0,42	21,3	6,4	2,12	0,23	0,02	0,03	—	—
08X18Г8Н2Т	0,07	0,41	9,40	17,1	2,4	—	0,40	0,02	0,02	—	—
12X18Н10Т	0,10	0,53	0,87	17,8	9,3	—	0,54	0,02	0,03	—	—

2. Качественный состав испытательных сред

Стадия процесса	Состав среды	pH среды	Температура, °C
Получение нативного раствора цефалоспорина С	Культуральная жидкость цефалоспорина С, формалин, серная кислота	2,8—3,0	8—10
Получение цинковой соли цефалоспорина С	Концентрат цефалоспорина С, раствор гидроксида натрия, ацетат цинка	7,0—7,2	8—10
Получение силильного производного цефалоспорина С	Цинковая соль цефалоспорина С, диметилаланин, триметилхлорсилан, хлористый метилен	7,0—7,2	20—22
Получение PCl_5	Пятихлористый фосфор, хлористый метилен	7,0—7,2	38—40

3. Коррозионная стойкость сталей 08X22H6T, 08X21H6M2T, 08X18Г8Н2Т и 12X18Н10Т в исследуемых средах

Стадия технологического процесса	Скорость коррозии сталей $P \cdot 10^3$, мм/год			
	08X22H6T	08X21H6M2T	08X18Г8Н2Т	12X18Н10Т
Получение нативного раствора цефалоспорина С	2,2	1,5	1,6	1,6
Получение цинковой соли цефалоспорина С	1,9	1,4	1,8	1,4
Получение силильного производного цефалоспорина С	1,7	1,5	1,8	2,0
Получение раствора PCl_5	6,8	9,0	6,8	11,6

Все исследованные аустенитно-ферритные стали можно рекомендовать для аппаратного оформления технологического процесса стадии получения нативного раствора цефалоспорина С. Однако предпочтение следует отдать стали 08X18Г8Н2Т, в составе которой содержится меньшее количество никеля.

Исследованиями коррозионной стойкости сталей в технологической среде на стадии получения цинковой соли цефалоспорина С установлено, что они относятся к группе весьма стойких материалов и по скорости коррозии относятся к баллу 7. Лучшей сопротивляемостью коррозионному разрушению обладают стали 08X21Н6М2Т и 12X18Н10Т, а скорость коррозионного проникновения сталей 08X22Н6Т и 08X18Г8Н2Т несколько выше.

Результаты исследования позволяют рекомендовать изготавливать оборудование для технологического процесса получения цинковой соли цефалоспорина С из стали 08X18Г8Н2Т.

В технологической среде стадии получения силильного производного цефалоспорина С большей скоростью коррозии характеризуется сталь 12X18Н10Т. Сталь 08X18Г8Н2Т имеет меньшую скорость проникновения коррозии, а лучшей сопротивляемостью коррозионному разрушению обладают стали 08X22Н6Т и 08X21Н6М2Т. Однако скорость коррозии всех исследованных сталей соответствует баллу 7, и они являются весьма стойкими. Для аппаратного оформления технологического процесса стадии получения силильного производного цефалоспорина С следует рекомендовать сталь 08X18Г8Н2Т, содержащую меньшее количество никеля.

Испытания материалов в технологической среде стадии получения раствора пятихлористого фосфора показали, что стали 08X22Н6Т, 08X21Н6М2Т и 08X18Г8Н2Т относятся к группе весьма стойких материалов и их коррозионная стойкость соответствует баллу 6, стали 12X18Н10Т — баллу 5 и она относится к группе стойких материалов. Таким образом, в данной технологической среде аустенитно-ферритные стали обладают лучшей сопротивляемостью коррозионному разрушению, чем аустенитные стали.

Результаты исследования позволяют рекомендовать изготавливать оборудование для технологического процесса получения раствора пятихлористого фосфора из стали 08X18Г8Н2Т.

Таким образом, на стадиях получения цинковой соли цефалоспорина С и 7-аминоцефалоспоровановой кислоты скорость коррозии всех исследованных сталей соответствует баллу 7, и они являются весьма стойкими материалами.

По результатам коррозионных испытаний рекомендовано применение стали 08X18Г8Н2Т для аппаратного оформления технологических про-

цессов стадий получения нативного раствора цефалоспорина С, цинковой соли цефалоспорина С, силильного производного цефалоспорина С и раствора пятихлористого фосфора. При этом сорбционную колонную аппаратуру необходимо изготавливать с защитным покрытием из эбонита марки 51-1627.

Однако относительно невысокая скорость коррозии исследованных сталей в изученных средах получения 7-АЦК не исключает попадания продуктов коррозии в 7-АЦК и далее в готовые лекарственные средства, что отрицательно сказывается на их качестве [6—8]. В связи с этим при производственном освоении 7-АЦК в России необходим переход на энзиматические технологии ее получения [9—11], которые исключают использование агрессивных реакционных сред, являются ресурсосберегающими [12] и позволяют получать 7-аминоцефалоспоровановую кислоту высокого качества в промышленном масштабе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Таранцева К. Р. Проблемы коррозионной стойкости оборудования в химико-фармацевтической промышленности // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 3. С. 15—20.
2. Таранцева К. Р., Пахомов В. С. Анализ коррозионных потерь в химико-фармацевтической промышленности // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 5. С. 19—23.
3. Таранцева К. Р. Анализ причин коррозионного разрушения оборудования в процессе ферментации антибиотиков // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 6. С. 19—25.
4. Яхкинд М. И., Таранцева К. Р. Получение 7-аминоцефалоспоровановой кислоты (7-АЦК) из цинковой и натриевой соли цефалоспорина С и образующиеся отходы // Пенз. гос. техн. акад. Пенза, 2007. 22 с. Деп. в ВИНТИ РАН, 28.09.07, № 941-В 2007.
5. Фокия М. Н., Жигалова К. А. Методы коррозионных испытаний металлов. М.: Металлургия, 1986. 80 с.
6. Листов С. А., Петров Н. В., Арзамасцев А. П., Стуловский С. С. Изучение содержания примесей тяжелых металлов в лекарственных средствах // Хим.-фармацевт. журн. 1990. Т. 24. № 9. С. 75—77.
7. Петров Н. В., Листов С. А., Арзамасцев А. П., Чупин А. В. Изучение фармакопейных тестов на примеси тяжелых металлов // Фармация. 1990. № 2. С. 51—55.
8. Листов С. А., Арзамасцев А. П. Примеси тяжелых металлов и доброкачественность лекарственных средств // Хим.-фармацевт. журн. 1989. № 6. С. 739—745.
9. Таранцева К. Р., Яхкинд М. И. Влияние химической технологии получения 7-АЦК на окружающую среду // ELPIT 2007 Сб. тр. Первого междунар. конгресса "Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов", Тольятти: 20—23 сентября 2007 г. Тольятти, 2007. Т. 1. С. 411—416.
10. Таранцева К. Р., Яхкинд М. И. Влияние энзиматической технологии получения 7-АЦК на окружающую среду // Там же. С. 417—422.
11. Таранцева К. Р., Яхкинд М. И. Оценка энзиматической технологии получения 7-АЦК с точки зрения воздействия на окружающую среду // Сб. статей IV Всерос. науч.-практ. конф. "Окружающая среда и здоровье". Пенза: РИО ПГСХА, 2007. С. 231—234.
12. Таранцева К. Р., Фирсова Н. В. Влияние продуктов коррозии на токсичность промышленных стоков // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 2. С. 204—210.