

рушения наблюдаются вдоль линии раздела тыльной и лобовой поверхности деталей.

3. Причинами возрастания скорости коррозии образцов после грубой ручной шлифовки могут быть остаточные напряжения, величина и знак которых изменяются по сравнению со станочной шлифовкой. Несмотря на уменьшение влияния температурного фактора, получено неблагоприятное, с точки зрения коррозионной стойкости, значение шаговых параметров шероховатости.

4. Использование ингибитора ФЭС устраняет явление локальной коррозии в потоке воды. Степень защиты стали Ст3 в зависимости от продолжительности испытаний составляет 88...99 % при концентрации ингибитора 1,3 г/л.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жук Н. П. Курс коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 472 с.
2. Кузнецов Ю. И. Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 2. С. 122—131.
3. Улиг Г. Г., Ревя Р. У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ. / Под ред. А. И. Сухогина. Л.: Химия, 1989. 456 с.
4. Russell, Chappell, White // Ind. Eng. Chem. 1927. V. 19. P. 65.
5. Горбачев А. К., Андрищенко Ф. К., Пугач Н. П. и др. О коррозии стали и чугуна в минерализованной оборотной воде // Защита металлов. 1980. Т. 16. № 1. С. 54—56.

6. Тър С. Г., Бобшко З. А., Глушко И. Д. Оценка эффективности ингибиторов в средах оборотного водоснабжения // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 1. С. 158—160.
7. Андрияшин В. А., Костюченко А. А., Комаров А. И., Воробьев В. В. Коррозионное разрушение поверхностей магистральных труб нефтепровода после длительной эксплуатации // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 1. С. 52—56.
8. Abohalguma T., Binziglam W., Elahresh N., Elshawesh F. Effect of flow rate on the performance of sodium nitrite inhibitor // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2004. Спец. випуск № 4. Т. 2. С. 801—804.
9. Радченко С. Г. Математическое моделирование технологических процессов в машиностроении. Киев: ЗАО "Укрспецмонтажпроект", 1998. 274 с.
10. Сиза О., Корольов О., Савченко О., Гаценко С. Використання продуктів переробки рослинної сировини у протикорозійному захисті // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2007. Спец. випуск № 6. Т. 6. С. 208—213.
11. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии: Учеб. для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1984. 386 с.
12. Сердюк А. И., Кучер Р. В. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. Киев: Наукова думка, 1987. 208 с.
13. Суслов А. Г. Технологическое обеспечение параметров состояния поверхностного слоя деталей. М.: Машиностроение, 1987. 208 с.
14. Повх И. Л. Техническая гидромеханика. Л.: Машиностроение, 1969. 524 с.
15. Хэпфель Дж., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976. 630 с.
16. Альбом течений жидкости и газа: Пер. с англ. / Сост. М. Вандайк. М.: Мир, 1986. 184 с.
17. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. М.: Гостехиздат, 1952. 340 с.
18. Jenso V. G. // Proc. Roy. Soc. 1959. V. A249. P. 346.
19. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику: Учеб. пособие для студентов хим. спец. ун-тов. — 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. школа, 1983. 400 с.

## ОТРАСЛЕВЫЕ ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ

УДК 620.193

### Анализ причин коррозионного разрушения оборудования в процессе ферментации антибиотиков

К. Р. Таранцева

Пензенская государственная технологическая академия

E-mail: kr@pgta.ac.ru

Статья поступила в редакцию 16.01.2008

Дан анализ причин коррозионного разрушения оборудования в процессе ферментации антибиотиков. Показано, что в процессе ферментации нержавеющие стали могут подвергаться питтинговой коррозии. Причиной этого является коррозионно-эрозивное повреждение пассивной пленки на поверхности реакторов и наличие ионов-активаторов в реакционной среде. Обоснована необходимость проведения дополнительных коррозионных исследований при выборе материалов для оборудования биосинтеза.

Ранее было показано, что основной причиной попадания металлических примесей в лекарственные средства является коррозия основного и вспомогательного оборудования на различных стадиях их получения [1—3]. Из анализа коррозионных потерь на предприятиях химико-

фармацевтической отрасли следует, что наибольшие потери от коррозии наблюдаются на заводах, выпускающих:  $\beta$ -лактамные антибиотики (природные и полусинтетические пенициллины, цефалоспорины) и комбинированные препараты (ампициллин, амоксициллин и др.); макролид-

ные антибиотики (олеандомицин, эритромицин, и пр.); полиеновые антибиотики (нистатин, леворин и пр.); антибиотики тетрациклиновой группы и др. [4—12].

Для поиска способов повышения коррозионной стойкости оборудования отрасли необходимо выявить наиболее опасные в коррозионном отношении стадии процессов получения лекарственных средств.

Современные технологии получения лекарственных средств основаны на химическом и биологическом синтезе, в ходе которых получают субстанции лекарственных веществ, переводимые в дальнейшем в готовые лекарственные формы: таблетки, драже, инъекции и т. д. Биологическим синтезом на заводах отрасли получают антибиотики полиеновой, тетрациклиновой и макролидной групп, а также пенициллины, химическим синтезом — цефалоспориновые антибиотики.

Рассмотрим особенности технологических процессов биологического синтеза антибиотиков с точки зрения опасности коррозионного разрушения основного и вспомогательного оборудования.

В основе биологического синтеза антибиотиков лежит ферментация, выделение и химическая очистка биологически активных веществ.

Ферментация — сложный биохимический процесс развития микроорганизмов (продуцентов антибиотиков), в котором в качестве реакционной среды используются многокомпонентные питательные среды, содержащие как неорганические, так и органические вещества.

Процесс ферментации осуществляется в биохимических реакторах (инокуляторах, посевных аппаратах и ферментаторах) — емкостью от 0,63 до 100 м<sup>3</sup>, снабженных мешалкой, барботером для подачи воздуха, рубашкой или змеевиками для нагрева и охлаждения среды и другими устройствами. В производстве антибиотиков применяют биохимические реакторы, изготовленные либо из углеродистой стали Ст3, либо из легированных сталей типа X18H10T, X21H6M2T, X14G14H3T [13—16]. Кроме биохимических реакторов типовое оборудование ферментации включает стерилизационные колонки, теплообменники и аппараты для приготовления и хранения питательной среды. Основными конструкционными материалами этого оборудования также являются углеродистые и нержавеющие стали.

Несмотря на то, что состав сред для разных антибиотиков зависит от физиологических потребностей микроорганизмов и свойств продуцируемого антибиотика, в них имеется много общего. Основой всех сред является вода, источниками углеводного питания — глюкоза, крахмал, сахароза, лактоза, кукурузная и пшеничная мука, источниками азотистого питания — соевая и кукурузная мука, кукурузный экстракт, жмыхи масличных культур, а также минеральные соединения азота и

аммония. В качестве микроэлементов для питания микроорганизмов применяют различные соли металлов, а в некоторые среды — соединения фосфора и серы. Кроме этих видов сырья, общих для всех антибиотиков, в некоторых случаях используются стимуляторы (фенилуксусная кислота, фенилацетамид, серно-кислый аммоний и др.) и пеногасители (подсолнечное масло, животный жир и т. п.).

Для успешного проведения процесса ферментации, помимо оптимального состава среды, требуются определенные условия проведения процесса: температура, давление, водородный показатель среды, определенное количество кислорода, необходимые для нормальной жизнедеятельности микроорганизмов.

Важнейшее требование в процессе ферментации — не допускать загрязнения культуры продуцента посторонними примесями. В противном случае наблюдается существенное снижение выхода продукции, изменение направления синтеза и пр. Так, попадание в реакционную среду из-за коррозии ионов железа приводит к уменьшению выхода пенициллина в 1,5 раза, стрептомицина — в два раза, хлортетрациклина — почти до нуля [13]. Поэтому попадание продуктов коррозии в реакционную среду крайне нежелательно по причине как снижения выпуска продукции, так и ухудшения его качества.

Из анализа исходного качественного и количественного состава ферментационных сред, параметров проведения технологических процессов, конструкционных материалов, используемых для аппаратного оформления процессов ферментации, следует, что в данных условиях нержавеющие стали могут подвергаться питтинговой коррозии.

В литературе практически отсутствуют данные о коррозионной стойкости нержавеющих сталей в комплексных средах производства антибиотиков. Обследование оборудования показало, что наблюдается питтинговая и язвенная коррозия ферментационного оборудования, выполненного из нержавеющих сталей [13]. Главной причиной этого является наличие ионов-активаторов в реакционной среде, что обычно не учитывается при выборе материалов для аппаратного оформления процессов ферментации.

Ферментационная среда представляет собой трехфазную систему (жидкость — твердое тело — газ). Твердые частицы этой среды (мел, мука, жмых) и мицелий (тело гриба-продуцента антибиотика) при перемешивании могут разрушать пленки на поверхности оборудования и способствовать их локальному удалению.

Наличие же в ферментационной среде ионов-активаторов, местное подкисление ее в результате жизнедеятельности микроорганизмов и недостаток в ней кислорода создают условия для локального разрушения металла.

Коррозионно-эрозионное повреждение пассивной пленки на поверхности стали может вызы-



ваться не только присутствием в реакционной среде твердых компонентов и высокой скоростью движения среды ( $Re > 10\ 000$ ), но и в результате изменения свойств жидкой фазы среды. Трансформация биологических объектов в процессе биосинтеза приводит к существенным изменениям физических, химических и реологических свойств реакционных сред.

В начале ферментации вязкость культуральных сред обычно не более чем в 1,5–2 раза превышает вязкость воды. В ходе ферментации их вязкость увеличивается в 10–20 раз, что приводит к значительному уменьшению скорости передачи кислорода и к изменению реологических свойств жидкости [13–16]. На разных этапах развития продуцентов ферментационные среды могут приобретать свойства псевдопластичных и пластичных жидкостей, вязкость которых зависит от интенсивности перемешивания. При малых скоростях перемешивания вязкость таких жидкостей приближается к бесконечности, и жидкость приобретает свойства твердого тела [17].

Так, продуцент стрептомицина в процессе ферментации в первые сутки своего развития образует пластичную жидкость. В дальнейшем (между 24 и 48 ч ферментации) наступает фрагментация мицелия, и жидкость становится ньютоновской. Грибы и некоторые бактерии в условиях ферментации придают жидкости неньютоновскую текучесть вследствие соприкосновения и переплетения мицелия или цепочек клеток. Неньютоновскими реологическими свойствами обладают пасты, концентрированные суспензии.

Изменение реологических свойств ферментационных сред вносит свой вклад в эрозионное разрушение пленок на поверхности стали, кроме того, оно препятствует последующему восстановлению пленок из-за затрудненности доставки кислорода к поверхности металла в таких средах.

Известно [18], что в присутствии растворенного кислорода в среде облегчается образование или восстановление пассивной пленки на нержавеющей стали. В отсутствие кислорода или при его недостатке восстановление пассивной пленки затруднено.

Между тем именно создание и поддержание определенной концентрации растворенного кислорода в реакционной жидкости является одной из основных сложностей при ферментации. Все продуценты антибиотиков являются аэробными микроорганизмами и требуют для роста и развития наличия растворенного кислорода. Концентрация кислорода, необходимая для нормальной жизнедеятельности микроорганизмов, возрастает с повышением температуры среды, с увеличением размера клеток микробов и зависит от их природы. Скорость потребления кислорода быстро нарастает в начале ферментации и затем медленно убывает. Недостаток кислорода в ферментационной среде наблюдается как раз в те периоды вре-

мени, когда наиболее ярко выражены ее адгезионные свойства и высока вероятность повреждения пассивной пленки.

С использованием концентрированных питательных сред, все чаще применяемых для повышения производительности процесса биосинтеза, проблема усугубляется, поскольку потребность в кислороде возрастает пропорционально росту биомассы. Во многих микробиологических производствах именно затруднения в передаче кислорода ограничивают дальнейшее увеличение концентрации сред и тем самым — производительность процесса.

В настоящее время поиск оптимальных условий проведения процесса биосинтеза на предприятиях проводится эмпирически или по аналогии с существующими производствами. Несовершенство и сложность поддержания заданных гидродинамических режимов проведения процессов ферментации могут приводить к появлению в ферментаторе застойных зон, в которых резко снижено содержание растворенного кислорода и затруднено восстановление поврежденной пассивной пленки на металле. В результате этого при наличии в среде ионов-активаторов облегчаются условия для зарождения и роста питтингов. Наличие питтингов и язв на поверхности ферментационного оборудования подтверждается литературными данными [11–16, 19–23] и нашими многолетними практическими наблюдениями (см. таблицу).

Еще одним фактором, отрицательно сказывающимся на коррозионном состоянии ферментационного оборудования, является наличие теплового потока от реакционной среды к стенкам аппарата, что увеличивает скорость питтинговой коррозии металла.

В связи с этим выбор материалов для аппаратного оформления процессов ферментации должен проводиться с учетом всех вышеуказанных факторов. Между тем это не принимается во внимание при выборе материалов и определении технологических параметров процессов ферментации.

Кроме того, на одном и том же оборудовании осуществляют различные технологические процессы получения антибиотиков. При этом основное и, в особенности, вспомогательное оборудование может контактировать со средами, имеющими различную коррозионную активность. Основным конструкционным материалом вспомогательного технологического оборудования процесса биосинтеза являются нержавеющие стали, и практика показывает, что в питательных средах и в их составляющих компонентах эти стали могут подвергаться различным видам коррозии, в том числе питтинговой.

Поскольку объем вспомогательного оборудования в процессах ферментации достигает 80 % от всего оборудования, задача повышения коррозионной стойкости этого оборудования является весьма актуальной.

Следующей стадией получения антибиотиков после ферментации является химическая очистка

ОТРАСЛЕВЫЕ ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ

Коррозионная стойкость аппаратуры производства антибиотиков

Оборудование (материал)	Условия эксплуатации	Вид разрушения (срок службы, годы)	Производство, операции
<i>Ферментационное оборудование</i>			
Посевной аппарат (X18H10T)	Питательная среда; 28 °С	ПК* (10)	Все природные антибиотики, биосинтез
Ферментатор (X18H10T)	Питательная среда, продуцент; 28 °С	ПК (20)	То же
<i>Оборудование для осаждения и кристаллизации</i>			
Реактор (сталь/эмаль)	Хлористый водород, 30 °С	Трещины в эмали (1)	Нистатин, кристаллизация
Реактор (X18H10T)	То же	ПК (4)	То же
Кристаллизатор (X18H10T)	Бензилпеницилина натриевая соль, бутанол; 10 °С	Коррозия (10)	Пенициллин, получение натриевой соли
Реактор (чугун/эмаль)	Ампициллин, вода, ацетон; pH 1,5—5,5, 14 °С	Трещины в эмали (4)	Ампициллина тригидрат, осаждение
Кристаллизатор (чугун/эмаль)	Бутанольный концентрат, ацетон; 30 °С	Износ (4—7)	Линкомицин, кристаллизация продукта
<i>Фильтровальное оборудование</i>			
Фильтр-пресс (чугун)	Культуральная жидкость; pH 3,4—4,0, 30 °С	Износ (25)	Линкомицин, фильтрация культуральной жидкости
Фильтр (фторопласт-3)	Концентрат линкомицина; pH 3,0—4,0, 18 °С	ПК (15)	Линкомицин, очистка от пигментов
Фильтр-пресс (нержавеющая сталь)	Вода, соляная кислота, щавелевая кислота, тетрациклина кальциевая соль; 20 °С	ПК (12)	Хлоргидрат тетрациклина, разложение кальциевого комплекса
Друк-фильтр (X18H10T)	Метилен хлористый, метанол, кальций хлористый; 38 °С	Коррозия днища и стенок (4)	Нистатин, экстракция
То же	Экстракт нистатина, 10 °С	Коррозия (4)	Нистатин, кристаллизация
Друк-фильтр (сталь/эмаль)	Метиловый спирт, изопропиловый спирт, тетрациклин; 20 °С	Старение (6)	Тетрациклин, получение хлоргидрата тетрациклина
То же	Кальциевая соль тетрациклина, метиловый спирт, соляная кислота; 20 °С	То же	Тетрациклин, получение основания тетрациклина
Друк-фильтр (сталь/эмаль)	То же; 18 °С	Старение (6)	Хлоргидрат тетрациклина, осаждение кальциевой соли из маточников
Фильтр-пресс (X18H10T)	То же; 20 °С	Коррозия (12)	То же
Барабанный вакуум-фильтр (сталь Ст3)	Культуральная жидкость; 80 °С	Физический износ (19)	Пенициллин, фильтрация культуральной жидкости
Центрифуга (X18H10T)	Натриевая соль бензилпенициллина, бутанол; 20 °С	Коррозия, физический износ (3—5)	Пенициллин, выделение продукта
Барабанный фильтр (сталь Ст3)	Сульфат аммония, глюкоза, диаммония фосфат, вода; 20 °С	Физический износ (19)	Стрептомицин, приготовление питательной среды
То же	Стерильная питательная среда; 20 °С	Коррозия (6)	То же
Фильтр (X18H10T)	Культуральная жидкость; 22 °С	Коррозия, износ (8)	Стрептомицин, фильтрация культуральной жидкости
То же	Вода, концентрат хлоргидрата ампициллина; pH 2,0—2,5	Коррозия (5)	Ампициллин, фуговка и промывка ампициллина
Центрифуга (X18H10T)	Ампициллина тригидрат, вода, ацетон; pH 1,5—5,5, 12 °С	Коррозия (2)	Ампициллин, фуговка и промывка пасты
Центрифуга (стальная гуммированная)	Уголь активированный, вода, соляная кислота; 20 °С	Коррозия (7)	Неомицин, приготовление угля
Друк-фильтр (нержавеющая сталь)	Линкомицин, бутиловый спирт, активированный уголь; 20 °С	Коррозия (7)	Линкомицин, осветление бутанольного концентрата
Фильтр-пресс (X18H10T)	Нативный раствор стрептомицина; pH 6,2—7,5	Коррозия (5)	Стрептомицин, очистка нативного раствора
Друк-фильтр (X18H10T)	Очищенный раствор стрептомицина, бром, вода, уголь осветляющий; pH 5,5—6,5, 12 °С	Коррозия (6)	Стрептомицин, осветление
Нутч-фильтр (сталь/эмаль)	Стрептомицин, ацетон, бутанол, вода; 20 °С	Старение (3)	То же
<i>Отстойное и экстракционное оборудование</i>			
Экстрактор (X128H10T)	Метилен хлористый, бутиловый спирт; pH 10,0, 20 °С	ПК (8)	Линкомицин, экстракция
Сепаратор (X18H10T)	Метилен хлористый, бутиловый спирт, соляная кислота; pH 1,8—2,0, 15—16 °С	ПК (4)	Линкомицин, реэкстракция



Оборудование (материал)	Условия эксплуатации	Вид разрушения (срок службы, годы)	Производство, операции
Реактор (чугун/эмаль)	То же	ПК (4—5)	То же
Экстрактор-сепаратор (X18H10T)	Бутилацетат, вода, кислота соляная; pH 1,8—2,0, 15—16 °С	ПК (10)	Олеандомицин, экстракция
То же	Нативный раствор, бутилацетат; pH 2,5—2,7, 10 °С	ПК (4)	Пенициллин, экстракция—реэкстракция
Сепаратор (X18H10T)	Бутилацетат, экстракт	ПК (9)	Пенициллин, осветление экстракта
Сепаратор-экстрактор (X18H10T)	Щелочь, вода	Коррозия (4)	Пенициллин, содовая экстракция
Экстрактор (сталь/эмаль)	Ампициллина тригидрат, вода, метилен хлористый; pH 1,5—2,0, 5 °С	ПК (5)	Ампициллина тригидрат, экстракция
Отстойник (чугун/эмаль)	Ампициллин хлоридат, вода, метилен хлористый; pH 1,5—2,0	То же	Ампициллина тригидрат, отстаивание
Реактор (сталь/эмаль)	Метилен хлористый, ацетон, вода, ацетоуксусный эфир, хлоридат ампициллина; 20 °С	» »	Ампициллина тригидрат, промывка маточников
Делительная воронка (X18H10T)	Метилен хлористый, вода; 20 °С	Коррозия (5)	Ампициллина тригидрат, регенерация хлорида метилена
Отстойник (X18H10T)	Нативный раствор; 18—20 °С	Одиночные мелкие следы коррозии (5)	Линкомицин, обработка
Центробежный экстрактор (X18H10T)	Культуральная жидкость линкомицина, бутанол; 20 °С	Коррозия цилиндров экстрактора (3)	Линкомицин, получение экстрактов
Делительная воронка (сталь гуммированная)	Бутанольный концентрат, вода, соляная кислота; 30 °С	Коррозия днища (7)	Линкомицин, реэкстракция
Делительная воронка (X18H10T)	Водный концентрат, бутанол; 20 °С	Следы коррозии (20)	Линкомицин, вторая экстракция
Делительная воронка (X18H10T)	Бутиловый спирт, линкомицин; 30 °С	Коррозия днища (6)	Линкомицин, отстаивание концентрата
<i>Дисциплинационное оборудование</i>			
Вакуум-выпарная установка (стекло)	Концентрат линкомицина; pH 4,0—8,0, 80—85 °С	Износа нет (4)	Линкомицин, упаривание линкомицина гидрохлорида
Перегонный куб (X18H10T)	Метанольные маточники; 90 °С	Следы коррозии (12)	Хлоридат тетрациклина, отгонка метанола
То же	Бутилацетат; 90 °С	Следы коррозии (8)	Пенициллин, отгонка бутилацетата
Аппарат для отгонки (X18H10T)	Водно-бутанольный маточник; 40 °С	Коррозия (5)	Линкомицин, регенерация бутанола
Теплообменник (X18H10T)	Бутилацетат; 90 °С	Коррозия (3—5)	Пенициллин, отгонка бутилацетата
Вакуум-выпарной аппарат (X18H10T)	Щелочный концентрат; 90 °С	Коррозия, физический износ (19)	Пенициллин, получение щелочного концентрата
Теплообменник (X18H10T)	Бутанол, бутилацетат; 90 °С	Коррозия (4)	Пенициллин, получение концентрата
Вакуум-выпарной аппарат (X18H10T)	То же	То же	Пенициллин, получение щелочного концентрата
Колонна (X18H10T)	Бутанол, вода; 90 °С	»	Пенициллин, регенерация растворителей
Установка для абсолютирования спирта (X18H10T)	Изопропиловый спирт, вода, бензол; pH 8,5—9,0, 85 °С	Коррозия (5)	Ампициллина тригидрат, регенерация изопропилового спирта
Ректификационная установка (X18H10T)	Ацетон, вода; 95 °С	То же	Ампициллина тригидрат, регенерация ацетона
Выпарная установка (X18H10T)	Бутанольный концентрат, 70 °С	Коррозия (6)	Линкомицин, упарка экстракта

\* ПК — питтинговая коррозия.

и выделение биологически активного вещества. Цель этих стадий — получение лекарственного препарата высокой чистоты.

Химическая очистка — сложный и трудоемкий процесс из-за необходимости очистки поступающего после ферментации раствора от многочисленных примесей, присутствующих в нем наряду с антибиотиком. По химической природе примеси чрезвычайно разнообразны: неорганические соли, углеводы (сахар, глюкоза, крахмал и т. д.), жиры (подсолнечное масло, животный жир и пр.), другие органические соединения, продукты их распада, окисления и ферментных превращений.

Трудность удаления разнообразных примесей обуславливает первую характерную особенность химической очистки лекарственных средств — ее многоступенчатость, большое число технологических операций и, соответственно, разнообразие применяемого оборудования. В зависимости от свойств антибиотика, его химического строения и специфики накопления антибиотического вещества на стадии выделения и очистки антибиотиков применяют различные методы: экстракцию, сорбционную очистку, осаждение, упаривание, кристаллизацию и сушку.

Следствием разнообразия методов, применяемых на стадии выделения и химической очистки антибиотиков, является отсутствие совмещенных аппаратно-технологических схем; для различных классов антибиотиков применяются разные аппаратно-технологические схемы, и это облегчает задачу противокоррозионной защиты оборудования.

Вторая специфическая особенность химической очистки продуктов биосинтеза — разномасштабность используемого оборудования. Если в производстве лекарственных препаратов, основанном на химическом синтезе, концентрация перерабатываемого вещества в реакционной массе составляет обычно 10...20 %, то выделение антибиотиков начинается с растворов, концентрация которых не превышает 1 %, а в некоторых случаях гораздо меньше (0,05 %). В то же время для того, чтобы выделить антибиотик в твердом виде путем осаждения (кристаллизации), распылительной или вакуум-сублимационной сушки на конечных стадиях химической очистки, необходимо получать растворы с концентрацией антибиотиков не менее 15...25 %.

Поэтому в начале химической очистки антибиотиков используются большие (десятки кубических метров) емкости, высокопроизводительное оборудование непрерывного или полунепрерывного действия, а завершается процесс небольшими, с периодической загрузкой и выгрузкой аппаратами емкостью в несколько сотен, а иногда и десятков литров. Большие габариты оборудования, используемого на стадии химической очистки, не позволяют применять эмалирование для его защиты от коррозии, поэтому в большинстве случаев используется оборудование, изготовленное из нержавеющей

сталей, подверженных в реакционных средах химической очистки коррозионному разрушению.

Наконец, антибиотики, представляющие собой сложные органические соединения с высокой чувствительностью к внешним условиям, отличаются неустойчивостью в растворах. Во многих случаях даже небольшое повышение температуры, изменение рН и т. д. приводят к инактивации, т. е. к химическим изменениям, превращающим антибиотик в биологически неактивное вещество. Поэтому при химической очистке, как правило, не применяются резкие температурные воздействия, концентрированные кислоты, щелочи и окислители. В то же время для процесса химической очистки характерным является использование многокомпонентных и агрессивных сред. Химическая очистка и выделение антибиотиков и их полупродуктов из культуральных жидкостей осуществляются при перемешивании в нейтральных и кислых хлоридсодержащих средах (хлориды калия и натрия, хлористый метилен и др.).

Таким образом, анализ состава технологических сред, особенностей проведения биосинтеза лекарственных средств показал, что оборудование подвергается интенсивному коррозионному разрушению [11—16, 19—23]. При этом опасность коррозионного повреждения оборудования на стадиях химической очистки и выделения для разных классов антибиотиков различна и наиболее высока для антибиотиков тетрациклинового, полиенового и макролидного классов. Основной вид коррозии оборудования — питтинговая коррозия, в связи с этим главной задачей при снижении коррозионных потерь на этой стадии производства является повышение питтингостойкости оборудования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Петров Н. В., Листов С. А., Арзамасцев А. П., Чуппин А. В. Изучение фармакопейных тестов на примеси тяжелых металлов // Фармация. 1990. № 2. С. 51—55.
3. Листов С. А., Арзамасцев А. П. Примеси тяжелых металлов и доброкачественность лекарственных средств // Хим.-фармацевт. журн. 1989. Т. 23. № 6. С. 739—745.
4. Таранцева К. Р., Пахомов В. С. Оценка питтингостойкости нержавеющей сталей в хлоридсодержащих средах химико-фармацевтических производств // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 5. С. 1—9.
5. Таранцева К. Р., Пахомов В. С. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей в процессе химического синтеза сульфоксида бензилпенициллина // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 5. С. 17—22.
6. Таранцева К. Р., Пахомов В. С. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей в процессе синтеза калиевой соли гидроксиаминоацетоуксусного эфира // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 5. С. 17—21.
7. Таранцева К. Р., Пахомов В. С. Влияние гидродинамики среды и шероховатости поверхности оборудования на загрязнение суспензий металлическими частицами // Хим. и нефтегазовое машиностроение. 2005. № 6. С. 42—44.
8. Таранцева К. Р. Проблемы коррозионной стойкости оборудования в химико-фармацевтической промышленности // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 3. С. 15—20.
9. Цветков В. В., Ревчук Н. Ф., Вишнякова Э. И., Кучерова В. И. Коррозионная стойкость сталей в производстве биотина // Хим.-фармацевт. журн. 1991. Т. 25. № 8. С. 71—73.



10. Цветков В. В., Ревчук Н. Ф., Кучерова В. И. Исследования по выбору конструкционных материалов для аппаратного оформления стадии производства  $\beta$ -иона // Хим.-фармацевт. журн. 1990. Т. 24. № 12. С. 73–74.
11. Натрадзе А. Г., Аронсон Ю. П., Розен И. Ф., Розанова Ю. М. Защита химической аппаратуры от коррозии в химико-фармацевтической промышленности / Под ред. А. Г. Натрадзе. М.: Медгиз, 1958. 284 с.
12. Натрадзе А. Г., Лозовик Т. Я. Защита от коррозии в производстве химико-фармацевтических препаратов. М.: Медицина, 1971. 304 с.
13. Производство антибиотиков // Под ред. С. М. Навашина. М.: Медицина, 1970. С. 141.
14. Иванова А. А. Технология лекарственных форм. М.: Медицина, 1991. Т. 2. 541 с.
15. Егоров Н. С. Основы учения об антибиотиках. М.: МГУ, 1994. С. 480.
16. Федосеев К. Г. Процессы и аппараты биотехнологии в химико-фармацевтической промышленности. М.: Медицина, 1969. 199 с.
17. Кафаров В. В. Основы массопередачи. М.: Высш. школа, 1962.
18. Колотыркин Я. М., Флорьянович Г. М., Петров П. С. // Сб. статей. Коррозия реакторных материалов. М.: Атомиздат, 1960. С. 29.
19. Виестур У. Э., Шмите И. А., Жилевич А. В. Биотехнология. Рига: Зинатне, 1987. 263 с.
20. Виестур У. Э., Кузнецов А. М., Савенков В. В. Системы ферментации. Рига: Зинатне, 1986. 367 с.
21. Лебедев Н. Н., Манаков М. Н., Швеп В. Ф. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1975. 732 с.
22. Зелинский Ю. Г., Шермякин Б. В., Шмаков Н. М. Выделение и очистка веществ в химико-фармацевтической промышленности. М.: Медицина, 1982. 240 с.
23. Коррозия и защита химической аппаратуры / Под ред. А. М. Сухотина, В. С. Зотикова. Л.: Химия, 1970. Т. 1–7.
24. Потапов Б. В., Воробьева В. Я. Технология химико-фармацевтических препаратов и антибиотиков. М.: Медицина, 1977. С. 12–13.

УДК 620.197.5

## Расчет коррозионной опасности пространственно разделенных гальванических макроэлементов на трубопроводах подземной укладки

В. С. Белеевский<sup>1</sup>, Ю. И. Куделин<sup>2</sup>, А. В. Волчанин<sup>3</sup>, Т. В. Шibaева<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Предприятие по организации и эксплуатации энергомеханического оборудования газовой промышленности ДОО "ОРГЭНЕРГОГАЗ", Москва

<sup>2</sup> ООО "ВНИИГАЗ", пос. Развилка Московской обл.

<sup>3</sup> ОАО "АК "Транснефтепродукт", Санкт-Петербург

<sup>4</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва

E-mail: t.shibaeva@gmail.com

Статья поступила в редакцию 05.02.2008

Предложено аналитическое решение задачи о токе пространственно разделенного макрогальванического элемента (МЭ) при протекании процессов катодного восстановления кислорода с диффузионным контролем. Определены факторы, влияющие на скорость растворения анодов гальванопар. Применительно к условиям эксплуатации изолированных трубопроводов подземной укладки предлагаемый метод позволяет проанализировать влияние размеров электродов гальванопар, поляризационных характеристик трубного металла, проводимости грунтов, граничащих с анодом и катодом, на коррозионную опасность МЭ при отключении катодной защиты. Сформулированы условия, необходимые для реализации предлагаемого метода. Проведено сравнение обсуждаемого метода с известным "правилом площадей".

**М**acroгальванические элементы (МЭ) возникают на трубопроводах подземной укладки в местах сквозных повреждений изоляционных покрытий. Гальванопары функционируют в периоды отсутствия катодной защиты (при укладке подземных трубопроводов, до включения станций катодной защиты), плановых или ее нерегламентируемых отключений (аварийное

отключение вдоль трассовых линий электропередачи, выхода из строя трансформаторов-выпрямителей, анодов установок катодной защиты, случаев вандализма — разрушения или разграбления оборудования), а также при обследовании трубопроводов методом отключения защитного тока.

Поиск анодов МЭ (мест коррозионного разрушения) методами измерения потенциала свободной коррозии ( $E_{кор}$ ), бокового и продольного градиентов напряжения мало эффективны, поскольку аноды и катоды МЭ коротко замкнуты по грунту и трубопроводу. При этом наиболее опасными являются аноды малых размеров, которые поляризуются катодно и их  $E_{кор}$  приближается к потенциалам больших катодов. А в грунтах с высокой электропроводностью  $E_{кор}$  анодов малых размеров практически совпадает с потенциалом больших катодов. Скорость коррозионного разрушения анодов определяется плотностью тока. При больших значениях плотности тока, как будет показано ниже, сила тока невелика, вследствие малых раз-