ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN EDEBİYAT FAKÜLTESİ
KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MAYA ENDÜSTRİSİNDE PROSESİN ÇEŞİTLİ AŞAMALARINDAKİ KOROZYON

95522

HAZIRLAYAN
Merih ŞAHİN

Sunulan
Doç. Dr. Birgül YAZICI

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ADANA
2000

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAYA ENDÜSTRİSİNDE PROSESİN ÇEŞİTLİ AŞAMALARINDAKİ KOROZYON

MERİH ŞAHIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez ...27./.06.../2000 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oy Birliği/Oy Çokluğu İle Kabul Edilmiştir.

İmza .....
Doç.Dr.Birgül YAZICI
DANIŞMAN

İmza .....
Prof.Dr.Mehmet ERBİL
ÜYE

İmza .....
Yrd.Doç.Dr.A.Bahar Yılmaz
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No: 1738

Prof. Dr. Melih BORAL
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MAYA ENDÜSTRİSİNDE PROSESİN ÇEŞİTLİ AŞAMALARINDAKİ KOROZYON

MERİH ŞAHİN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Doç.Dr. Birgül YAZICI
Yıl: 2000 Sayfa:52
Jüri : Prof.Dr.Mehmet ERBİL
: Yrd.Doç.Dr.A.Bahar YILMAZ

Bu çalışmada, hammaddesi organik bir yapıya sahip olan maya çözeltisinın, paslanmaz çelik metal üzerindeki korozif etkileri araştırılmıştır.Mayanın bir yüzey aktif madde olup olmadığı tespit edilmiştir. Günümüze kadar korozif etkisi bulunmadığı düşünüldüğünden maya endüstrisinde, fermentasyon süresince korozif etkiyi kaldırabilmek için herhengi bir önlem alınmamıştır.Bu amaçla, fermentasyondaki korozyon olup olmadığı; kütle kayıpları, korozyon potansiyelleri (Ecor), değişik akımlardaki davranış ile korozyon hızı ve niteliği belirlenmiştir. Ayrıca proses suyunun korozyon davranışıda aynı yöntemlerle takip edilmiş ve fermentasyon süresi ile karşılaştırılacak olursa gözardı edilebilecek kadar az olması sebebiyle sadece örnek teşkil etmiştir.Deneyler sonucunda, mayanın azımsanamayacak düzeyde korozif olduğu ve asidik ortamda üreme ile birlikte korozif etkininde devam ettiği gözlenmiştir. Çalışma fermentasyonun tüm aşamaları sırasında korozyon davranışını incelemeye yönelik olduğu için başlangıçtan bitiş saatine kadar korozif etki ölçülmüş ve kıyaslanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Korozyon potansiyeli, yüzey aktif madde

ABSTRACT

MASTER THESIS

THE CORROSION MECHANISM
AT THE DIFFERENT STEPS OF
YEAST INDUSTRY

MERİH ŞAHİN

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
CHEMISTRY DEPARTMENT

ADVISER : Doç. Dr. Birgül YAZICI
Year: 2000 Page:52
Jüri : Prof.Dr.Mehmet ERBİL
: Yrd.Doç.Dr.A.Bahar YILMAZ

In this study, the effect of the yeast solution on stainless steel has been studied in terms of corrosion. Yeast is the microbiological structure that we tried to find out if it is a surface active material. Up to now, the fermentations and yeast production has not been studied in terms of corrosion as it is a bacteria which is considered to have no corrosive ability. As a result of our studies with current-potential diagrams (Ecor) and weight loss%, we are able to tell that there is an evident corrosion which we were able to calculate the rate also. With the same methods, the process water is analysed for understanding its corrosion behaviour. The results are similar with both solutions but the process water's effect is negligible as the contact time is much more smaller (with the yeast its minimum 8 hours). The study aims to follow the corrosion at each step of the fermentation. Therefore, we have made the tests every hour to see the difference from the beginning till the end of fermentation.

Keywords: Corrosion potential, Surface active material

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince bana yardımcı olan, sürekli ilgilenip bilgi aktarımı ve yönlendirmede bulunan çok değerli danışmanım, Sayın Hocam Doç. Dr. Birgül YAZICI'ya ve Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet ERBİL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarımda benden desteğini esirgemeyen Özmaya San. A.Ş. ve aileme teşekkür ederim. Çalışmalarımda yardımcı olan Gülfeza Kardaş'a, Gülşen Arslan'a, Tunç Tüken'e ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Demirin Başlangıçtaki Akım-Potansiyel Değişimi.....32

Şekil 2. Demirin 1. Saat Sonundaki Akım-Potansiyel Değişimi.....33

Şekil 3. Demirin 2. Saat Sonundaki Akım-Potansiyel Değişimi.....33

Şekil 4. Demirin 3. Saat Sonundaki Akım-Potansiyel Değişimi.....34

Şekil 5. Demirin 4. Saat Sonundaki Akım-Potansiyel Değişimi.....35

Şekil 6. Demirin 5. Saat Sonundaki Akım-Potansiyel Değişimi.....36

Şekil 7. Demirin 6. Saat Sonundaki Akım-Potansiyel Değişimi.....36

Şekil 8. Demirin 7. Saat Sonundaki Akım-Potansiyel Değişimi.....36

Şekil 9. Demirin 8. Saat Sonundaki Akım-Potansiyel Değişimi.....37

Şekil 10. Demirin, 2. deney, başlangıç Akım-Potansiyel Değişimi.....38

Şekil 11. Demirin 1. Saat Sonundaki Akım-Potansiyel Değişimi.....38

Şekil 12. Demirin 2. Saat Sonundaki Akım-Potansiyel Değişimi.....39

Şekil 13. Demirin 3. Saat Sonundaki Akım-Potansiyel Değişimi.....40

Şekil 14. Demirin 4. Saat Sonundaki Akım-Potansiyel Değişimi.....40

Şekil 15. Demirin 5. Saat Sonundaki Akım-Potansiyel Değişimi.....41

Şekil 16. Demirin 6. Saat Sonundaki Akım-Potansiyel Değişimi.....42

Şekil 17. Demirin 7. Saat Sonundaki Akım-Potansiyel Değişimi.....42

Şekil 18. Demirin 8. Saat Sonundaki Akım-Potansiyel Değişimi.....43

Şekil 19. Fermentasyonun İlk Beş Saati Akım-Potansiyel Değişimi.....44

Şekil 20. Fermentasyon 4-8 Saatleri Arasında Akım-Potansiyel Değişimi.....44

Şekil 21. 1 Ay Boyunca Takip Edilen Malzeme Kayıpları %.....45

Şekil 22. 1 Ay Boyunca Takip Edilen Korozyon Kayıpları.....45

Şekil 23. 1 Ay Boyunca Takip Edilen p H Değişimleri.....46

ÇİZELGELER DİZİNİ

		Sayfa No
Çizelge 1.	Şehir Suyunda Korozyonu Önlemek İçin Gerekli Silikat Miktarı.....	16
Çizelge 2.	Oksijenin Değişik Sıcaklıklardaki Çözünürlük Miktarı.....	18
Çizelge 3.	Mayanın Kimyasal Analizi.....	22
Çizelge 4.	1 Ay Boyunca Takip Edilen % Malzeme Kayıpları.....	47
Çizelge 5.	1 Ay Boyunca Takip Edilen Korozyon	47
Çizelge 6.	1 Ay Boyunca Takip Edilen p H Değişimleri	48

İÇİNDEKİLER **Sayfa No**

ÖZ..... I
ABSTRACT..... II
TEŞEKKÜR..... III
ŞEKİLLER DİZİNİ..... IV
ÇİZELGELER DİZİNİ..... V
1. GİRİŞ..... 1
1.1. Korozyonun Tanımı..... 1
1.2. Biyolojik Korozyon..... 5
1.3. Korozyona Karşı Önlemler..... 7
1.3.1. Yavaşlatıcılar..... 8
1.3.1.1. İnhibitörlerin Etki Mekanizması ve Sınıflandırılması..... 8
1.3.1.2. Pasifleştiriciler..... 9
1.3.2. Katodik Koruma..... 10
1.3.2.1. Galvanik Anotlarla Koruma..... 11
1.3.3. Anodik Koruma..... 11
1.3.4. Sulu Ortamlarda Korozyon..... 12
1.3.4.1. Suyun Korozif Maddelerden Arındırılması..... 14
1.3.4.2. Skala Formasyonu..... 17
1.3.4.3. Oksijenin Değişik Sıcaklıklarda Çözünürlüğü..... 18
1.3.4.4. Skala Formasyonuna Karşı Korunma..... 18
1.3.4.5. Korozyondan Korunma..... 19
1.4. Korozyonun Ekonomik Açıdan Önemi..... 19
1.5. Maya Üretiminde Korozyon Olasılıkları..... 20
1.5.1. Maya Prosesi Aşamaları..... 21
1.5.1.1. Fermentasyon Aşaması..... 21
1.5.1.2. Seperasyon Aşaması..... 21
1.5.1.3. Krem Maya Depolama..... 21
1.5.1.4. Flitrasyon ve Paketleme..... 22
1.5.1. Mayanın Elementer Analizi..... 22
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR..... 23
3. MATERYAL VE METOD..... 29
3.1. Materyal..... 29
3.2. Korozif Etkisi Araştırılan Mayanın Özellikleri..... 30
3.3. Metod..... 30
3.3.1. Korozyon Hızının Hesaplanması..... 31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA..... 32
4.1. Çelik-Maya Sistemi İle Elde Edilen Veriler..... 45
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... 49
KAYNAKLAR..... 50
ÖZGEÇMİŞ..... 52

1. GİRİŞ

1.1. Korozyonun Tanımı

Korozyon, metal ve alaşımlarının bulundukları ortamla bozulmaları olayıdır. Teknikte kullanılan metallerin çoğu oksijen, su, sülfürlü fosfatlı bileşikler gibi birçok maddelere karşı büyük ilgi gösterirler. Söz konusu değişim, termodinamik olarak en kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimlerinden kaynaklanır. Bilindiği gibi metaller doğada oksitleri, sülfürleri vb., gibi değişik bileşikleri halinde bulunurlar. Doğadaki bileşikleri en kararlı olanlarıdır. Metal haline getirilirken uygulanan metalurjik işlemlerle doğarları değiştirilmiştir. Enerji kapasiteleri arttırılmış, entrapileri büyütülmüş ve bu şekilde metalik yapıyı sağlamak üzere enerji sarfedilmiştir.bir metali termodinamik bir sistem olarak düşünürsek, üretimleri sırasında verilen enerji ile kararsız bir sistem halindedir. Çevresiyle etkileşerek fazla enerjisini dışarı vermesi, entropisini büyütmesi ve doğadaki kararlı bileşiği haline dönüşmesi doğal bir olaydır. Bu doğal yapıya dönüşme eğilimi, üretimleri sırasında harcanan enerjiyle orantılıdır. Çok enerji sarfederek güçlükle elde edilen metaller doğal yapılarına en kolay dönerler. Teknik metallerin çoğu doğal bileşikleri haline kolayca dönme eğilimi gösterir. Yani korozyona uğrarlar.

Metallerin çevreleriyle etkileşerek oluşturdukları bileşiklere korozyon ürünleri denir. Korozyon ürünleri, koşullara bağlı olarak, metal yüzeyinden hemen uzaklaşabilir (birçok hareketli sulu ortamlarda olduğu gibi) ya da yüzeyde kalabilir. Korozyon ürünlerinin yüzeyden hemen uzaklaşabilmesi korozyonun sürmesi demektir. Ancak, ürünlerin yüzeyde kalması halinde korozyonun zamanla azalması ya da tamamen durması söz konusu olabilir. Metal yüzeyinde kalan ve sıkı bir film oluşturan ürünle,

çoğunlukla oksitler korozyonu belirli bir aşamasından sonra yani yüzeyin yeterince kapanmasından sonra önlerler. Bu tür oksitler koruyucu metal oksitler olarak bilinir.

Korozyon, elektriksel ara yüzey olarak adlandırılan elektrot ara yüzeyinde olur. Elektriksel (ara yüzey) terimi bir elektrolitin sınırında fazlar arasındaki bölgeyi oluşturan iyonlar, yönlenmiş dipoller ve elektrotların sıralanışını anlatmak için kullanılır. (Bockris ve Reddy, 1970)

Elektrot / elektrolit ara yüzeylerinde yürüyen tepkimeler başlıca beş kademede gerçekleşir. (perkin, 1970: Moare, 1974)

a) Difüzlenme : Elektrolit içerisindeki iyon ve moleküller elektrolit yüzeyine doğru difüzlenir,

b) Adsorplanma : Yüzeye kadar difüzlenmiş moleküller yüzeyde adsorbe olur.

c) Reaksiyon kademesi : Yüzeyde adsorbe olmuş moleküller elektrokimyasal tepkimeye uğrar,

d) Desorplanma : Yüzeyde oluşan ürünler desorbe olur.

e) Geriye difüzlenme : Desorbe olmuş ürün molekülleri yüzeyden çözelti içine doğru difüzlenir.

Bu sırada yeni bir tepkimeyi başlatmak üzere elektrot yüzeyi serbest halde geçer ve yukarıda belirtilen tepkimeler yeni iyonlarla tekrarlanır.

Korozyon tepkimeleri elektrot / elektrolit ara, yüzeyinde metalin çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Korozyon ürünlerinin yüzeyden uzaklaşması korozyonun sürmesini sağlar. Yukarıda değinilen ve yüzeyde tepkime vermek üzere difüzyonla gelip tepkime ürünlerinin desorpsiyonu ile olayın sürmesini sağlayan iyonlar daha çok katodik tepkimeyi üstlenenlerdir. Korozyon olaylarında hem katodik tepkime

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ürünlerinin hem de korozyon ürürnlerinin uzaklaşması yüzeyin daha snraki tepkimesi için açık kalmasını sağlar ve olay sürer.

Kororzyon elektrokimyasal bir pilde yürüyen tepkimeler gibi oluşmaktadır. Ancak korozyonun, elektrokimyasal pilden farkı denetimsiz olmasıdır. Korozyon olayı oluş şekline göre çok çeşitli sınıflara ayrılabilmekle beraber, kororzyon olan bir ortamda her zaman için elektrokimyasal tepkimeler vardır. Her kimyasal tepkimede olduğu gibi, söz konusu elektrokimyasal tepkimelerinde belirli bir tepkime entalpisi ve tepkime serbest enerjisinin olacağı açıktır. Elektrokimyasal tepkimelerde, daima elektron alış verişi olduğundan tepkimeleri elektron üreten (anodik) ve elektron tüketen (katodik) tepkimeler diye ikiye ayırmak mümkündür.

Bu nedenle her birini yarı tepkime diye adlandırıp tepkime serbest enerjilerini ayrı ayrı ele almak gerekir. her bir yarı tepkimenin enerji bilançosuna göre tepkimenin yürüyüp yürümeyeceği kestirilebilir. Yürüyebilen tepkimelerin denetlenemenleri korozyon tepkimeleridir.

Metallerin korozyona uğramaları sonunda olşturdukları bileşiklere korozyon ürünleri denir. Korozyon ürünleri koşullara bağlı olarak metal yüzeyinde kalabilir veya metal yüzeyinden hemen uzaklaşabilir. Korozyon ürünlerinin yüzeyden hemen uzaklaşması korozyonun devam etmesi demektir. Ürünlerin yüzeyde kalması durumunda ise korozyonun devam etmesi demektir. Ürünlerin yüzeyde kalması durumunda ise korozyonun zamanla azalması ya da tamamen durması söz konusu olabilir.

Metal yüzeyinde kalan ve sıkı bir film oluşturan ürünler genelde oksitlidir. Örneğin alüminyum üzerinde oluşan ince Al_2O_3 filmi koruyucu nitelikte bir oksittir.

Yüzeyi tamamen koruyamayan geçirgen yapılı oksitlerde oluşabilir. Oluşan oksit geçirgenliğe bağlı olarak korozyonu belli ölçüde önlesede tamamen durduramaz. Pas olarak nitelendirilen demir oksitler böyledir.

Metallerin oksijenle tepkime vermeleri sulu veya susuz ortamda görülebilir. Normal koşullarda yürüyen sulu korozyon çok miktarda su içeren ortamlarda ya da nemin yoğunlaşmasıyla oluşan sıvı tabakalrı içerisinde yürüyebilir. Olayın mekanizması hepsinde aynıdır. Susuz ortamlarda korozyon ise yüksek sıcaklıklarda metalin oksijenle birleşerek doğrudan oksit oluşturmasıdır. Bir metalin oksijenle verdiği tepkime basit olarak şöyledir:

$$Me + O_2 \rightleftharpoons \text{Metal oksit}$$

Bütün metaller doğada bulundukları mineralleri haline dönüşmek eğilimindedir. Doğuda bulunan mineraller, söz konusu metalin en düşük enerji taşıyan bileşiği yani en kararlı halidir. Bu mineraller özel metalurjik metodlarla ve enerji harcanarak metal haline getirilir. Ancak metallerin çoğu element halinde kararlı değildir. Uygun bir ortamın bulunması halinde üzerinde taşıdığı enejiyi geri vererek kendiliğinden doğada bulunduğu eski bileşiği haline dönmeye çalışır. Yani korozoyona uğrar.

Enerji ve emek sarf edilerek doğadan kazanılan metaller korozyonla tekrar doğaya dönebilmektedirler. En basit deyimle korozyon sonucu kaybedilen metal, elde edilmesi sırasında harcanan enerjinin, emeğin ve paranın boşa gitmesi demektir. (Erbil, 1985) bunların hepsine genel olarak korozyon giderleri denilebilir.

Her ülkenin, özellikle sanayileşmiş ülkelerin korozyon giderleri oldukça büyük miktarlar tutmaktadır. Bu giderler üretim maliyetine yüklenmekte ve maliyeti

arttırmaktadır. Çoğu ülkelrede korozyon giderleri her yıl istatistikler halinde saptanmaktadır.

1.2. Biyolojik Korozyon

Ortamda içerilen bakterilerin yol açtıkları mikrobiyolojik oluşumlar korozyon olayını farklı mekanizmalarda etkilerler. Bunlardan en yaygın olanı yetersiz havalandırılmış ortamlarda yaşayan bakterilerin sülfatları ve sülfürlere indirgenmeleridir. Sülfat indirgenmesi olayı şu koşulların karşılanması halinde gerçekleşir:

1. Ortam sülfatları bakteriler oluşumu için gerekli organik maddeleri içermelidir. Bunlar, zeminde mevcut olabilecekleri gibi toprak aktarımı sonunda da zemine girebilirler.

2. Ortam oksijen bakımından fakir olmalı.

3. Ortamın pH değeri 5,5 – 8,5 arasında olmalıdır.

4. Ortam sülfat indirgeyen bakterileri içermelidir.

Anodik olay : $4\ Fe \rightarrow 4\ Fe^{+2} + 8\ e^{-}$

Katodik olay : $8\ H_2O \rightarrow 8\ H^{+} + 80\ H^{-}$

$8\ H^{+} + Ca\ SO_4 \rightarrow 4\ H_2O + CaS + 8e^{-}$

$CaS + 2\ H_2CO_3 \rightarrow Ca\ (HCO_3)_2 + H_2\ S$

Toplam Olay: $4\ Fe + 2\ H_2O + CeSO_4 + 2\ H_2CO_3 \rightarrow$

$3\ Fe\ (OH)_2 + FeS + Ca\ (HCO_3)_2$

Korozyon olayında metal yükseltgenirken oksijen ya da hidrojen indirgenir. Kabaca olayı şu şekilde gösterebiliriz:

Anot $M \rightarrow M^{net} + ne^-$

Katot $1/2\ O_2 + H_2O + 2\ e^- \rightarrow 2\ OH^-$ (pH>5) bazik

$2H^+ + 2\ e \rightarrow H_2$

Bunun yanında sülfatlar kendileri de agresif kimyevi olabilirler. Suda oluşturdukları birikintiler arzu edilmez. Hirazin veya hidrazin hidratı (N_2H_4. H_2O) kullanarak su oksijenden arındırılabilir. Güçlü yükseltgenlerdir ve aşağıdaki reaksiyona göre tepkimeye girerler:

$N_2H_4 + O_2 \rightarrow 2H_2O + N_2$

Azotun son ürün olması hidrazinin diğer yükseltgenlere göre büyük bir avantaj elde etmesini sağlar çünkü azot kolayca sudan uzaklaştırılabilir ve korozif değildir. Teorik olarak 1 mg hidrazin 1 mg oksijenle bağlanır. Buna rağmen 1-2- mg/mg O_2 fazla hidrazin kullanılır. Hidrazin hidrat 35 % sulu çözelti halinde bulunur. Suya as-1% solusyon olarak eklenir. Yüksek sıcaklıklarda (80-100° C) oksijenin uzaklaştırılması daha kolaydır. Düşük sıcaklıklarda bir katalizör kullanılması gerekir (mangan, bakır veya kobalt gibi).

Su, zayıf sülfrik ya da hidroklorik asit çözeltisi ile muamele edilip, sıcak su ile yıkandıktan sonra çelik bir filtreden geçirilip oksijen uzaklaştırılabilir. Böyle bir muamelede demir (II) hidroksit, demir (III) oksite oksitlenir:

$4\ Fe(OH)_2 + O2 + 2H_2O \rightarrow 4\ Fe(OH)_3$

bu metod kullanılırsa, su ilk önce yumuşatılmalıdır. Eğer yumuşatma işlemi yapılmazsa, karbonat birikintisi olur ve oksijenin uzaklaştırılması işlemi gerçekleştirilemez.

Krasil'nikof et el. suyun oksijenden arındırılması için bir kimyasal metod önerdi:

Su bir elektrolizerden geçer ve elektrodun birinde oksijen aşağıdaki reaksiyona göre indirgenir:

$O_2+2H_2O+4e^- \rightarrow 4\ OH^-$

Öteki elektrotta ise demirin anodik çözünmesi oluşur. Kullanılan enerji 0,2 kw.hr/m^3 dür. 58 mg / lt oksijen içeren su için

Kimyasal metodların yanısıra fiziksel deaerasyon metoduda kullanılır. Oksijenin çözünürlüğü sıcaklığı yükseltilerek düşürülür.

Eğer su kaynarsa bütün oksijen uzaklaştırılmış olur. Eğer deaerasyon olayı ince tabakalı bir elektrolite meydana gelirse proses hızlanır. Bunu gerçekleştirebilmek için termal dearetörlere su spreylenir. Ek olarak vakumda kullanılabilir.

Korozyon anodik reaksiyonun başka bir element tarafından gerçekleşmesiyle önlenebilir. Anodik çözünmeden sonra bu iyonların sudan arındırılması gerekir. bu iyonlar temelde klorür ve sülfür iyonlarıdır.

1.3. Korozyona karşı Önlemler

Korozyonun teknik ve ekonomik açıdan göz yumulacak düzeye indirgenmesi veya zorunlu hallerde tamamen önlenmesi için başvurulucaka önlemler çok çeşitlidir ancak bunlar

1. Uygun tasarımla korozyona yol açıcı koşulları azaltma
2. Uygun işlemlerle veya tamamen değiştirecek ortamın saldırganlığını kısmen veya tamamen giderme
3. Yüzey toplamları ile koruma
4. Katodik koruma
5. Korozyon dayancı yeterli malzeme kullanma olarak 5 ana grupta toplayabiliriz.

1.3.1. Yavaşlatıcılar (inhibitörler)

Metal yüzeyinde kuvvetle tutunan maddeleri ortam içine sürmektir.

Bunlardan bir bölümü anodik çevreleri diğerleri de katodik çevrelerin yüzey alanlarını daraltarak korozyonu yavaşlatır. Anodik ve katodik inhibitörler olarak isimlendirilirler. Anodik metalin korozyon potansiyelini soylaştırıken katodik yavaşlatıcılar daha aktif değerlere kaymasını sağlarlar.

1.3.1.1.İnhibitörlerin Değişik Etki Mekanizmaları ve Sınıflandırılması

İnhibitörleri çok değişik biçimlerde sınıflandırmak mümkündür. Fakat bunlardan hiçbiri genel anlamda bir sınıflandırma değildir. Sınıflandırırken anodik ya da katodik tepkimeler üzerine etkimesi, yüzeyde adsorplandığında doğrudan ya da dolaylı etkin olması, etkime mekanizması, obsitleyici olup olmaması, erganik ya da inorganik olması ve ortamda yeterli miktarda bulunmadığı zaman tehlikeli olup olmaması gibi faktörler gözönüne alınmalıdır.

Kullanılan inhibitörün hangi elektrot tepkimesi üzerine etkidiği ve korozyon hızını kontrol etme biçimine göre, inhibitör etkilerini 9 gruba ayırmak mümkündür.

a- İnhibitör sadece anodik reaksiyonun gidişini etkilerse:

1- Anodik inhibitör, anodik kontrol

2- Anodik inhibitör, karma kontrol

3- Anodik inhibitör, katodik kontrol

b- İnhibitör sadece katodik reaksiyonun gidişini etkilerse:

1- Katodik inhibitör, anodik kontrol

2- Katodik inhibitör, karma kontrol

3- Katodik inhibitör, katodik kontrol

c- İnhibitör her iki reaksiyonunda gidişini engellerse:

1- Karma inhibitör, anodik kontrol

2- Karma inhibitör, karma kontrol

3- Karma inhibitör, katodik kontrol

1.3.1.2.Pasifleştiriciler

Anodik inhibitörler olarak da tariflemek mümkündür. Gerçekte pasifleştiriciler metalin potansiyelini soylaştırarak korozyon akımının çok küçük olduğu pasif alan içerisine kaydırırlar. İnhibitörlerin aksine ancak belli bir konsantrasyon altına düşmemek kaydı ile korozyonu yavaşlatırlar. Pasifleştirici konsantrasyonun bu düzeye ulaşmaması halinde korozyon olayı yerine hızlanmış olur. Bu nedenle tehlikeli yavaşlatıcılarda denilebilir. Pasifleştiricileri aşağıda belirtildiği gibi sınıflandırmak mümkündür:

a- Metal kaplamalar

Metal veya alaşımlarının yüzeyini korozyona danaçlı hale getirmenin en sık başvurulan yöntemlerinden biri ikinci bir metalle kaplamaktır.

En yaygın olanları elektrolitik kaplamadır. Çok ince olan bu kaplamalr farklı metallerden oluşan çok katlı veya alaşım kaplamalr olarak da gerçekleşebilirler.

b- İnorganik Kaplamalar

Kimyasal reaksiyonlar sonucu metal üst yüzeyinde oluşturulan koruyucu nitelikteki oksit ve tuz tabakaları ile emaye ve beton kaplamalr bu tanıma girer.

c- Organik Kaplamalar

En önemli temsilcileri boyalardır. Boyalar, pigment adı verilen çok ince parçacıklarla bunları askıda tutan uygun özellikteki taşıyıcıların karışımından oluşurlar. Genellikle metal oksitlerden oluşan pigmentler boyanan metalin yüzeyi ile reaksiyona girerek sağlam tutunan ve zamanla herhangi bir değişikliğe uğramayan tabakalar oluştururlar.

1.3.2. Katodik Koruma

En güçlü koruma katodik korumadır. Katodik koruma korozyona uğrayan metallerin katot olarak polarizasyonunu gerektirir. Bu korunacak metali daha aktif bir metalle (galvanik anot veya kurban anot) eşleyerek sağlayacağı gibi dıştan akım uygulayarak da gerçekleştirilebilir. İlk yöntemde koruma için gerekli doğru akım korunan metal ve galvanit anot çiftinin oluşturduğu hücre tarafından üretilir. Galvanit anotlar koruma sırasında belirli hızlarla çözünerek ağırlıklarından kaybedeler. Bunları uygun zaman aralıkları ile yenileyerek koruma işlevine süreklilik kazandırılır. İkinci

yöntemde korunan metal ve anot çiftinin akım üretir nitelikte olması gerekmez. Çünkü koruma için gereksinilen akım uygun bir dış kaynaktan çekilir.

1.3.2.1. Galvanik (kurban) Anotlarla Koruma

Bu yöntem genellikle, iyi kaliteli toplamaların uygulandığı ve bu nedenle akım gereksiniminin yüksek olmadığı yapıları korozyona karşı korumak için kullanılır. Akım gereksiniminin sınırlı tutulabilmesi için ortam direncinin de sınırlı olması gerekir.

Galvanik, anotlarla korumanın yararlarını şöyle özetleyebiliriz:

a – Akım kaynağı gerekmez.

b – İlk yatırım, işletme ve bakımmasrafları

c- Katodik olarak korunmayan çevredeki diğer yapılar üzerindeki korozyonu arttırıcı etkisi genellikle sınırlıdır

1.3.3. Anodik Koruma

Metal ve alışımlarının teknik ve ekonomik bakımdan önem taşıyan büyük bir bölümü pasifleşme özelliğine sahiptir.korozyona uğramakta olan bir metalin pasif tutuma geçmesi sonucu korozyon hızında büyük bir azalma görülür. Anadik koruma bu ilkeye bağlı olarak gerçekleştirilir. Koruma için gerekli koşullar potansiyostatik devre ile sağlanır. Kontrol için korunan metalin potansiyelini sürekli olarak izlemek gerekir. Koruma potansiyelinden sapmalar geri besleme yöntemi ile elektrik akımına dönüştürülür. Böylece korunan metal iyi yönde polarize edilerek sapmalar anında sıfıra indirgenir ve potansiyel öngörülen değerde sabit tutulur.

Katodik koruma yöntemi ile kıyaslayarak anodik koruma yönteminin yarar ve sakıncalarını şöyle özetleyebiliriz.

a – Anodik kontrol aktif pasif dönüşümü gösteren metallere uygulanabilir.

b – potansiyel dağılma anodik korumada katodik korumaya oranla daha homojendir.

c- Potansiyastat gibi pahalı yöntemi kullanma zorunluluğu anodik korumanın ilk yatırım masraflarını yükseltir

d- Anodik koruma çok etken asit ortamlarda bile başarı ile kullanılır.

1.3.4. Sulu Ortamlarda Korozyon

Metalin bulunduğu ortamda su, yoğunlaşmış kalın ya da ince nem tabakası bulunuyorsa, bu ortamlardaki korozyona sulu korozyon, sulu ortamlarda korozyon denir. Yoğunlaşmış nem tabakası içinde her türlü safsızlıkları içerebilecek ince sulu tabakadır ve çeşitli işletme kazanlarında görülebileceği gibi en iyi örnek atmosferden metalik yapıtlar üzerine çökelen nemdir.

Sert Suda :

$MgSO_4$, C_QCO_3, ve suda çözünmüş oksijen

Yumuşak su sert suya göre daha saldırgan çünkü diğerinde C_oCO_3 yüzeyde tabaka oluşturmuş durumda. Su korozyonunu etkileyen parametreler aşağıdaki gibidir:

a- pH Değerinin su Korozyonuna Etkisi

Su tanımına giren ortamların pH değeri 4-10 arasında değişir. Havalandırılmış, yani çözünmüş oksijen içeren sularda korozyon hızının pH değeri ile değişmediği kabul edilir. Daha öncede değinildiği gibi korozyon hızını belirleyen tek faktör su içinde çözünmüş oksijen miktarıdır.

b- Akma Hızının Su Korozyonuna Etkisi

Başlangıçtaki hız artışı ortamda çözünmüş oksijenin metal yüzeyine daha çabuk ulaşmasıyla izah edilebilir. Ancak hızın belli bir değeri aşması ile metal yüzeyine aktarılan oksijen miktarı metalin pasifleşmesine yetebilir. Pasifleşmenin gerçekleşmesi

halinde artan akma hızına karşılık korozyon hızında azalma görülür. Pasifleşme için yeterli akma hızı metalin pasifleşme eğilimi yanında yüzey kabalığa ve suyun anlığına bağlıdır. Klor iyonunu bol miktarda içeren sularda, örneğin deniz suyu, pasifleşme gerçekleşmeyeceğinden artan akma hızına bağlı olarak korozyon hızında sürekli artış görülür

c- Basınç

Hem mekanik hem de kimyasal etkisi olup korozyonu azalttığı gibi arttırırda. Örneğin, basınçlı sıvı içerdiği katı ya da gaz partiküller nedeniyle, basınçla sıvı elektrolitler de gazların çözünürlüğü, özellikle çözünmüş oksijen miktarı ve katodik tepkimenin hızı artar ve malzemenin korozyona uğramasına sebep olur. Diğer taraftan metalik bir boru içerisinden akan basınçlı su, iyi temas ettiği boru yüzeylerine oksijen sağlayacağından o bölgelerin pasifleşmesini kolaylaştırır.

d- Sıcaklık

Korozyon tepkimeleri genelde endotermik tepkimelere benzemektedir. Bu nedenle sıcaklığın artmasıyla birlikte korozyon tepkimelerinin hızı da artar.

Gazların çözünürlüğü yüksek sıcaklıklarda daha az olup, sıcaklık değişimleri korozyon ürünlerinin çözünürlüklerini değiştirir. Ayrıca sıcaklık düşüşü olan yerlerde korozyon hücreleri de oluşmaktadır.

Sıcaklığın sabit olduğu hallerde ise bir kimyasal tepkimede olduğu gibi, korozyon tepkimesinin hızı da tepkimenin kinetik faktörlerine bağlıdır.

e- Malzemenin Geometrik Şekli ve Dizaynı

Malzeme dizaynında mekanik dayanımın yanısıra korozyona karşı dayanımda düşünülmelidir. Korozyonla malzemenin kalınlığı, zamanla azalacağından, kalınlığın ne

kadar düşebileceğini belirtmek gerekir. Boru sistemlerinde keskin bükülmelerden kaçınılmalı ve oksijenin girmesini önleyici bir dizayn kullanılmalıdır. Aşırı mekanik gerilmelerden ve haterojenlikten kaçınılmalıdır.

1.3.4.1. Suyun Korozif Maddelerden Arındırılması

Nötr elektrolitlerdeki metalin korozyonunda en önemli katodik prosesi, oksijenin indirgenmesidir. Bu indirgenme reaksiyonunu engellenirse veya hızlandırılırsa, korozyon prosesi tamamen değişir. Elektrolit maddelerin yapısına ve korozyon hızına dayanılarak sudaki oksijen oranı 0,05-0,1 mg/et'ye düşünülebilir.

Oksijen sudan 3 metod kullanılarak ayrıştırılır:

a) Suya kimyasal malzemeler eklenerek (yükseltgenler) oksijen ters bağlanır

b) Su, elektron değişim reçinelerinden geçirilerek ve oksijeni oksitleyici malzmeler kullanılarak filtre edilir.

c) Termal dearasyonla

Oksijenin kimyasal olarak uzaklaştırılması sodyum sülfit yardımıyla olabilir. Oksijen aşağıdaki reaksiyonu verir:

$2\ Na_2SO_3+O_2 \rightarrow 2\ Na_2SO_4$

Özellikle yüksek sıcaklıklarda bu metod çok etkilidir. Reaksiyonun hızlandırılması bakır ve kobalt gibi boruların suya eklnemsiyle olur. 0,0001 mg/et kobalt veya bakır eklenmesi reaksiyonu 10 kat daha hızlandırır.

Bunun dışında sülfür dioksit, sodyum hidroksit, sodyum tiosülfatta kullanılabilir. Sülfür sioksit kalsiyum bikarbonat ile rekasiyona girer ve kalsiyum sülfür oluşturur. Kalsiyum sülfür çözünmüş oksijenle reaksiyona girer ve kalsiyum sülfat oluşturur.

$SO_2+Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaSO_3+2CO_2+H_2O$

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

$2CaSO_3+O_2 \rightarrow 2\ Ca\ SO_4$

Bakır ve kobaltın bu reaksiyonlarda kullanılması gereken miktarı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır;

$a = 1,1\ \beta\ [O_2]$

β = 1 mg/et oksijenin bağlanması için gerekli olan kimyevi miktarı

(sulu sodyum sülfit için 7,9, kristal için 16, sülfürdioksit için 4)

Sülfrik anhidrünün oksijenin sudan ayrıştırılması için kullanımı pek de emin bir metod değildir. Çünkü bu madde güçlü bir katodik depolarize edicidir. Suyun geçtiği ortamdaki metalin korozyonuna yardımcı olabilir.buna ek olarak elektrik ve diğer ekipmanlar için tehlikelidir. Tuz kalıntıları özellikle gıda sektörü için tehlikeli olabilir.

Silikatlar yardımıyla metallerdeki korozyonun önlenmesi için yüksek modüllü silikatlar kullanılmalıdır.

Eğer silikat modülü düşük olursa, ortam daha bazik olur. Böyle silikatlar etkin intrübütör olabilirler ama fazla maliyet getirir. Bu yüzden modülleri 2 ve 3,5 oranında olan modüller kullanılmalıdır.

Silikatlar katı ya da sıvı formda kullanılabilir. Soğuk su için sıvı silikat tavsiye edilir. Burada oluşan reaksiyon:

$Na_2O.nSiO_2+H_2O \rightarrow 2\ NaOH.nSiO_2$

Katı silikatlar sıcak su ile çalışan ve çok su harcamayan sistemler için kullanılır ama bu metod bizim prosesimiz için geçerli değil çünkü işletmemizde her gün tonlarca su kullanılıyor.

Silikatlar çelik alışımını koruma sebebiyle kullanılmasının yanısıra gerekli olan deterjan miktarının da azalmasını sağlar. Aşağıda belirtilen çizelgede çeliğin normal

şehir suyunda korozyonunu önlemek için gerekli olan minimum inhibitör miktarını göstermektedir. Zaman geçtikçe sudaki silikat konsantrasyonu 4-8 mg/et'ye indirilebilir.

Çizelge 1. Şehir suyunda korozyonu önlemek için gerekli silikat miktarları

Silikat Kompozisyonu %		Cmin, mg/lt		Çözelti yoğunluğu
Na_2O	SiO_o	pH = 6	pH<6	
8,9	28,7	20	-----	1,397
18,0	36,0	-----	13	1,546
14,5	29,0	-----	19	1,530

Silikatlar sirkülasyon sistemlerinde etkilidir. 25 mg/lt yüksek modüllü silikatın suya eklenmesi çeliğin korozyonunu tamamen durdurur.

Çelik borularının aynı zamanda sodyum nitrit yardımıyla da sudaki korozyonu önlenebilir. Sodyum nitritin konsantrasyonunu sudaki agresif klorür ve sülfat iyonlarının miktarı ve de elektrolitin pH'ına bağlıdır. Sıcaklık arttıkça sodyumnitritin konsantrasyonu da artar.

pH arttıkça sodyumnitritin konsantrasyonunun arttırılması gerekir. pH<6 olduğu yerlerde sodyumnitrit effektif değildir. Termal distilasyon eski zamanlardan beri kullanılan geçerli bir metoddur ve özel bir açıklaması yoktur.

İyon değişimi metodu polimerik organik asit ve bazların kapasitelerine dayanır. Bu asit ve bazlar sudaki hidronyum ve hidroksit iyonlarının yerine suda çözünmeme özellikleri sayesinde geçerler. Sonuç olarak suda bulunan tuzlar aşağıdaki asitlere dönüşür.

$$[Cat]H + Na\ Ce \rightarrow [Cat]\ Na + Hce$$

$$2\ [Cat]\ H^{+} + Na_2SO_4 \rightarrow 2\ [Cat]\ Na + H_2SO_4$$

$[An]OH + HCL \rightarrow [An]\ Cl + H_2O$

$2[An]\ OH + H_2SO_4 \rightarrow [An]_2\ SO_4 + 2H_2O$

Katyon değişimi filtresinin kapasitesi tükendiğinde 1-1,5 % asit çözeltisi eklenerek rejenere edilir.

$2[Cat]\ Na + H_2SO_4 \rightarrow 2[Cat]\ H + Na_2SO_4$

Anyon değişim filtreleri ise 2-4 % alkali veya soda sayesinde rejenere olur.

$[An]_2So_4+2NaOH \rightarrow 2\ [An]\ OH + Na_2SO_4$

$[An]_2SO_4 + Na_2Co_3 \rightarrow An_2\ CO_3 + Na_2\ SO_4$

1.3.4.2. Skala Formasyonu ve Korozyonun Önlenmesi İçin Kullanılan İnhibitörlerle Suyun Muamelesi

Doğal suyun korozif etkilerini azaltmak için şimdiye kadar değindiğimiz teknikler çok etkilidir. Fakat pratik değildir. Pratik olmadığı halde kullanılmasının sebebi ise işletmede tonlarca miktarda kullanılan suyun dezrasyonu veya tuzlarından arındırılması fizibilite açısından önemlidir. Eğer kullanılan su miktarı yüksek değilse oksijen ve tuzun arındırılmasın için pahalı sistemler kurmak mantıklı değildir. Böyle durumlarda korozyon inhibitörleri kullanılmalıdır.

Suyu inhibitörlerle muamele ederken 3 olasılık önceden hesaplanmalıdır:

a) Sadece ekipman üzerindeki korozyonun önlenmesi

b) Sadece formasyonun önlenmesi

c) Suyun agresif özelliklerinin yanı sıra yüksek orandaki karbonatın borular üzerinde birikmesinin önlenmesi ve böylece ısı eşanjörü ekipmanında skala formasyonunun oluşmaması.

1.3.4.3 Oksijenin Değişik Sıcaklıklardaki Çözünürlüğü

(hava ve su buharının toplam basıncı 0,1 mpa (1 Kg / cm^2)

Çizelge 2. Oksijenin değişik sıcaklıklardaki çözünürlükleri

+°C	[O_2] mg/lt	+°C	[O_2] mg/lt	+°C	[O_2] mg/lt
0	14,2	25	8,1	60	4,8
5	12,4	30	7,5	70	3,9
10	10,9	35	7,0	80	2,9
15	9,8	40	6,6	90	1,7
20	8,8	50	5,6	100	0,0

1.3.4.4. Skala Formasyonuna Karşı Korunum

Genelde Kalsiyum, mangan ve demir karbonatlarından oluşur. Bikarbonat iyonunun dekompoze olması durdurulmalıdır.

$$2\,HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{-2} + CO_2 + H_2O$$

Bu reaksiyonun eşitliğin sol tarafına doğru hızlandırılması gerekir. Buda eşitliğin arttırılması ile sağlanır. Suyun negatif doymuşluk indeksi olan J, -0,3 ve –0,5 arasında tutulabilir.

İnhibitörle modifiye edilmiş suyun skala formasyonu zamanla değişiklik gösterebilir; özelliklede sirküle olmakta su bulunan kapalı sistemlerde... bunun sebebi su ısıtıldığı zaman veya soğutucu sisteme spreylendiği zaman karbondioksit kaybının olmasıdır. Yukarıdaki reaksiyona göre denklik sağa doğru kayar ve karbonat iyonunun derişimi artar; karbonat birikimi artar. Bunun yanında suyun buharlaşmasından dolayı

sisteme devamlı olarak sirküle olan su eklenmelidir. Su kalitesi sürekli ayarlanmalı ve kontrol edilmelidir.

Fosfatlar kullanılarak da korozyon önlenebilir. Suyun pH'ı yüksek seviyede tutulur ve korozyon önlenmiş olur.

Skala formasyonunu önlemek için $Na3(PO_4)$ ve tripolifosfat ortam 60-70° C den yüksek olmamak kaydıyla eklenir suyun fosfat konsantrasyonu 1-2 mg/et olmalıdır.

1.3.4.5. Korozyondan Korunma

Isı değiştiricilerinin korozyonunu engellemek için yüzeyde bir film oluşturulabilir. (kalsiyum karbonat gibi). Diğer bir yol ise sodyum hexametafosfat (HMP) veya tripolifosfat eklemektir. Sudaki HMP konsantrasyonu 7-10 gr/m^2 P_2O_5'e indirilir. pH 6,5-7 olursa 15-25 gr/m^2 P_20_5gerekir. suyun agresif özellikleri sodyum silikat, potasyum kromat, sodyum nitrat ve amin kullanılarak azaltılabilir.

Suyun tuz miktarını azaltmak için kullanılan metodlar:

- distilasyon
- iyon değişimi
- elektrodializ

1.4. Korozyonun ekonomik Açıdan Önemi

Korozyon sonucu kaydedilen metal, onun elde edilmesinden sonra harcanan tüm enerjinin, paranın boşa gitmesi demektir. O metalin doğadan kazanılıp oraya getirilene kadar olan tüm giderlerini göönüne almak gerekir.,

Doğrudan Yapılan Harcamalar : Metal için

Dolaylı Yapılan Harcamalar : Enerji, işçilik

yapılan ilaveler ve görevını yapamayacak derecede bozunmuş parçaların yenileriyle değiştirilmeleri bir anlamda korozyon fiyatını oluşturmaktadır.

Doğrudan kayıpların en önemli kaynağı korozyona karşı verilen savaşta alınan önlemlerdir.

Gıda maddelerinin korozyon ürünleriyle kirlenmesi ve malzeme bozunmalarının yüksek basınçlı kazan ve benzeri tesislerin patlamasına sebep olabilir.

Bu çalışmada gıda endüstrisinde önemli pay arzeden maya endüstrisini ele alıp korozyon olasılıklarını, merkezlerini izleyeceğiz.

1.5. Maya Üretim Prosesinde Değişik Korozyon Olasılıkları

Gıda Sanayinin bir parçası olan maya endüstrisinde hijyen ve temizlik önem açısından birinci planda yer almaktadır. Bu açıdan metallerin aşınmasıyla ortama eklenen yabancı iyonlar büyük tehlike arzederler. Sonuç olarak korozyonun ekipmanların yıpranması dolayısıyla getirdiği ektra bedelin yanısıra ürünün kalitesine olan etkisi büyüktür. Önlem olarak maya ile temas eden bütün ksımların paslanmaz çelikten yapılması düşünülmüştür. Ama görülmüştür ki, ısı eşanjörlerinde malzeme olarak paslanmaz çelik kullanılmasına rağmen plaka üzerinde delikler ve aşınmalar oluşmaktadır. Biz bu araştırmada, maya prosesinde değişik aşamalarda kullanılan ekipmanların içeriğine değinerek problemin özüne inmeyi ve buradan yola çıkarak korozyonu önleyici faaliyetlerin oluşturulmasını amaçlamaktayız.

1.5.1. Maya Prosesinin Aşamaları

1.5.1.1. Fermentasyon Aşaması

Organik yapısıyla maya hücreleri, her canlı gibi beslenme ve solunum yapma ihtiyacındadır. Fermantasyon adını verdiğimiz süreçte 10 ml'lik tüplerdeki maya hücreleri aşama aşama beslenrek sonuçta 30000 lt'lik miktarlara çoğaltılır.

Fermantasyonda kullanılan kazan ve koşullar aşağıda belirtildiği gibidir:

Metal : paslanmaz çelik

Çözelti : Maya solusyonu

(maya hücresi, proses suyu, azot bileşikleri, vitaminler, melas)

sıcaklık : 30° C

1.5.1.2. Seperasyon Aşaması

Fermentasyon sonunda maya çözeltisi ayrıştırılarak maya kremi depolanır ve melas kalıntıları atılır. Seperasyonda kullanılan ekipman ve koşullar aşağıda belirtildiği gibidir:

Seperatör = paslanmaz çelik

Çözelti = maya solusyonu

Sıcaklık = 30° C

1.5.1.3. Krem Maya Depolama

Seperatörlerden geçen maya soğutularak depolamak amacıyla krem tanklarına alınır. Burada 3 – 4 ° C arasında stoklanır. Depolama sırasında kullanılan ekipman ve koşullar aşağıdaki gibidir:

Krem tankı = paslanmaz çelik

Çözelti = krem maya

Sıcaklık = 5° C

1.5.1.4. Filtrasyon ve Paketleme

Depolama krem paketlenmeden önce filtre edilir ve içindeki su fazlası atılır. Geriye kalan pasta kesilir ve preslenir. Preslendikten sonra blok halinde paketlenir. Bu aşamalarda kullanılan ekipman ve ürün aşağıdaki gibidir:

Metal = paslanmaz çelik

Ürün = 30° C 'deki maya

1.5.2. Mayanın Elementler Analizi

Çizelge 3. Mayanın Kimyasal Analizi

Element	% Kuru Madde
Karbon (C)	45 – 49
Hidrojen (H)	5 – 7
Oksijen (O)	30 – 35
Azot (N)	7,1 – 10,8
Toplam Kül	4,7 – 10,5
Fosfat (P_2O_5)	1,9 – 5,5
Potas (K_2O)	1,4 – 4,3
Kalsiyum (CaO)	0,005 – 0,2
Magnezyum (MgO)	0,1 – 0,7
Alüminyum (Al_2O_3)	0,002 – 0,02
Sülfat (SO_4^{-2})	0,01 – 0,05
Klorür (Cl^-)	0,004 – 0,1
Demir (Fe_2O_3)	0,005 – 0,012
Bakır (Cu)	10 – 100 ppm
Silika (SiO_2)	0,02 – 0,2

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

C.M.A. Brett ve Ark., (1980), tarafından yapılan çalışmalarda anyonların paslanmaz çelik korozyonu üzerine etkisi araştırılmıştır. Değişen konsantrasyonlarda sodyum ve potasyum klorür, bromür, iyodür, nitrat, sülfat ve perklorat tuzlukları içeren çözeltilerde paslamaz çeliğin direncini saptamak için voltametrik teknikler elektrokimyasal impedans ve korozyon potansiyel ölçümleri kullanılmıştır. Katyonu değiştirmenin etkisi büyük olmadığı tespit edilirken anyon için durum tam tersidir ve sırasıyla aşağıdaki gibi belirtilmiştir:

Sülfat > klorür > bromür > perklorat > iyodür > nitrat

Yapılan çalışmalarda değişik tuz çözeltilerinde negatif değerlere doğru büyük sapmalar tespit edilmiştir. Belli bir süre sonra pozitif yöne doğru sapma gözlenirse bu yüzeydeki birikmelerden dolayıdır. Bu periyod uzunsa pasifleşme olarak tanımlanabilir.

Başlangıç değerlerinden çok büyük sapma varsa çözeltinin sülfat veya klorür iyonu taşıdığını gösterir. Çelik üzerinde en etkili anyon klorürdür ama inhibitör etkiside vardır. İndirgenme reaksiyonu oksijenin indirgenmesinde oluşur.

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$$

Rozenfeld, I.L. ve Ark., (1981), tarafından yapılan çalışmalarda, sülfat (SO_4^{-2}) iyonlarının metallerin korozyonuna etkileri farklı görüşlerin olduğunu belirtmektedir. Birçok araştırmada sodyum sülfatın (Na_2SO_4) destek elektrolit olarak kullanılması, sülfat iyonlarının metaller üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görüşünden kaynaklanır. Diğer taraftan SO_4^{-2} iyonlarının özellikle demirli malzemelerin korozyonunu arttırdığını ileri süren yayınlar vardır. Bu görüşler genelde nötür veya

nötüre yakın ortamlarda elde edilmiş sonuçlara dayanmaktadır. Oysa pH'a bağımlılık verilmemekle birlikte SO_4^{-2} iyonlarının inhibitör etkisinden söz eden yayınlarda mevcuttur. Nötür ortamlarda SO_4^{-2} iyonlarının korozifliğinin değişimlerine de bağlı olduğu ileri sürülmektedir. Rozerfeld SO_4^{-2} iyonunun değişimi arttıkça demirli malzemenin korozyonunu önce hızlandırdığını, bir derişimdüzeyinden sonra ise korozyonu yavaşlattığından bahsetmektedir. Sodyum sülfat'ın 0,001 N-0,01 N arasında çeliğin korozyonunu hızlandırdığını ve 0,1 N'den sonra korozyonu yavaşlatmaya başlatmayacağını ileri süren Rozenfeld, nötür ve 0,1 N NaCl çözeltisi içinde yaklaşık 1 M SO_4^{-2} derişiminin inhibisyon etkisi yapacağını belirtmektedir.

Desai, M. ve Punjani, B.K., (1981) tarafından yapılan çalışmada % 2'lik glukoz içeren NaOH (0,2-1N) çözeltilerinde pirincin (% 60 Cu / % 40 Zn) % 90 inhibisyona uğradığını, metalin beş gün süreyle böyle ortamlarda hiçbir değişikliğe uğramadığını bulmuşlardır. Glukozun, çözelti içerisindeki çözünmüş oksijeni uzaklaştırarak, Cu^{+2} nin Cu^{+} 'e ve daha sonrada Cu'a indirgenmesini kolaylaştırdığını saptamışlardır. Ayrıca, glukoz derişiminin artmasına bağlı olarak inhibisyon etkisinin arttığını, diğer taraftan NaOH derişimi arttıkça da metalin dezenfeksiyona uğradığını belirlemişlerdir.

Benzer bir çalışmada ise Desai ve Shah, 30'a yakın farklı potansiyel inhibitörünün pirincin, inhibitör içeren NaOH çözeltilerindeki korozyon davranışlarını araştırmışlardır. Araştırmalar sonunda; glukoz, resorkinal, pyrogallol, flonoglukkinol, gallosiyanin ve hidrazin sülfatın % 90, phenol, catechol, quinone, alpha – naphthol, quinalizarin, m-amino phenol ve thiovrea'nin % 80 inhibisyona neden olduğunu belirlemişlerdir. Sodium rhodizonate ve tannin in 0,5 – 1 N çözeltileri içerisinde etkili

olduğunu saptaöışlardır. Öte yandan acriflavine, acetylacetone ve cupron un yeterince alkali ortamlarda etkili olmadığını bulmuşlardır.

Hakkanson, B. Ve Ark., (1983), tarafından yapılan çalışmada, döner diskli demir elektrodlar kullanılarak perkloratlı ($NaCl0_4$ halinde) çözeltilerde fosfat iyonlarının demirin polarizasyon davranışları üzerine etkisi potansiyastatik olarak araştırılmıştır. Aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur:

a) Fosfat iyonlarının ortama çok az miktarda eklenmesiyle hidrojen indirgenmesine az etkili olduğu, anodik reaksiyonlara çok büyük etki ettiği görülmüştür.

b) Fosfat iyonları Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uygun şekilde metal yüzeyine adsorbe olmaktadır ve yüzeydeki çukurları kapamaktadır.

c) Çok genel olarak fosfat iyonlarının anodik inhibitör olarak etkidiği belirlenmiştir.

Roberge, P.R. ve Ark., (1988), tarafından yapılan çalışmada, Cu – Ni alışımları silindir şeklinde 1,2 cm çap ve 2,6 cm yükseklikteki (toplam 10^2cm) alanda hazırlanmıştır. Metalin klorür, aseton ve distile su ile temizlendikten sonra NaCl çözeltisinde 10 gün bekletilir. Korozyon potansiyelinin 5 gün sonra sabitlendiği, film tabakasının oluştuğu gözlenmiştir. Pasifleşmeyi sağlayan dış tabakanın erozyon sayesinde çözüldüğü gözlenmiştir. Pasifleşmeyi sağlayan dış tabakanın erozyon sayesinde çözüldüğü gözlenmiştir. Serbest Ecorr ve Ecorr değerleri arasındaki kıyaslamalar iki komponent arasında bir zaman boşuluğu olduğunu gösterir. Bu da film tabakasında oksijen varlığından kaynaklanır. Katı hal dengesi gözlenmiştir. AC jeneratör / analizör ölçümleri iki yöntemle yapılıyor;

a) 3 elektrot

b) 2 elektrot

Korozyon potansiyeli IEEF multimetresi ile Cu-Ni silindirleri ve kalomel referans elektrodu arasında ölçülür. 2. Elektrot konfigürasyonu daha avantajlıdır çünkü plakayı serbest Ecorr'da bırakır. Böylece impedans diyogramı ve Ecorr ölçümü kolaylaşır.

De Pauli, C.P. ve Ark., (1988), tarafından yapılan çalışmada, döner diskli çinko elektrodun farklı sıcaklıklarda (25° C - 50° C) ve değişimlerde (0,05 – 0,5) Na H_2 PO_4 içeren 0,3 M potasyum ftalat tampon (pH=6,2 ve 4,1) çözeltilerinde polarizasyon davranışları araştırılmıştır. Deneysel sonuçlara göre 0°C 'den daha yüksek sıcaklıklarda çinkonun çözünme–çökme mekanizmasına göre pasifleştiği saptanmıştır. Bu mekanizmaya göre çinko yüzeyinde aşağıdaki tepkimelerin olaslıkla olabileceği ileri sürülmüştür.

$Zn^{+2} + 2\ H_2\ PO_4^- \rightarrow Zn\ (H_2\ PO_4)_2$

$3\ Zn\ (H_2PO_4)_2 + 4\ H_2O \rightarrow Zn_3\ (PO_4)_2.\ 4H_2O + 4H_3PO_4$

Pebere, N. Ve Ark., (1988), tarafından yapılan çalışmalarda, 2 hexadecy imidazoline ve 2 – hexadecyl imidazole çözeltilerinin karbon çeliğin korozyonunu inhibe edici özellikleri araştırılmıştır. İnhibitör etkisine karşın yüzey konsantrasyonunun eğnisi, adsorpsiyon izotermlerini göstermektedir. Eğimde keskin bir artış tespit edilmiştir ve adsorbe edilen molekküleri temsil etmektedir. Düşük konsantrasyonlarda katodik davranış gözlenirken yüksek konsantrasyondan inhibitör etki sabittir. Difizyon bariyeri oluşmuştur.

Mateo, M.L. ve Ark., (1990), tarafından yapılan çalışmada, paslanmaz çelik üzerinde oluşan oksit tabakasının davranışı incelenmiştir. Görülmüştür ki, oksit tabakasında oluşan redox reaksiyonları difüzyon kontrollüdür ve OH^- transferi büyümenin limit reaksiyonu olarak önerilmiştir. Oksijenin indirgenmesiyle oluşan iç

oksit tabakasının korozyon hızına etkisi tartışılmaktadır. Korozyonun oluşması için anodik ve katodik bölgede belli bir yük akımı olması gerekir. çoğu zaman pasifliğin ortadan kaldırılmasıyla oluşan korozyon ivmelenmesi, alternatif akımlar sayesinde olur.

Crundwell, F.K., (1991), tarafından yapılan çalışmada, bakır-nikel alaşımından yapılmış döner diskli elektrodun 25° C de HCL (0,1-1M) çözeltilerindeki anodik çözünme kinetiği potansiyostatik olarak araştırılmıştır. Deneysel sonuçlara göre; alaşım için belirlenen kinetik parametrelerden, tafer bölgesinin ve limit akım bölgesinin saf bakır ve nikel için belirlenen kinetik parametrelere benzer olduğu kaydedilmiştir. Klorür iyonu değişimi arttıkça alaşımın korozyon hızının arttığı saptanmıştır.

Pushpavnam, M.S.R. ve Ark., (1991), tarafından yapılan deneylerde 7,5 cm x 5 cm x 0,1 cm alanında 6 mm ve 12 mm kalınlığında çelik; çinko, kadmiyum, çelik-nikel alışımlarıyla kromat pasifizyasyonuna maruz bırakılmıştır. Pasifize edilmemiş yüzeylerle karşılaştırılmıştır. Korozyon direnci % 5 Nacl solusyonu 8h-16h boyunca spreylenerek tespit edilmiştir. Test sonuçları göstermektedir ki % 20 nikel içeren alaşımlar gri-beyaz renk vermektedir. Nikel miktarının artmasıyla artış gösteren denge potansiyeli çözünme hızlarına bağlıdır. Katodik olduğu için nikel, çeliği daha az etkiler. Çinko anodik olduğu için hızlı bir reaksiyon başlar. Oksijen indirgenmesinden dolayı negatif potansiyeller gözlenir. Nikel çelikle çiftlendiğinde katodik pozisyondadır. Alaşımların korozyon davranışları çinko ve nikel miktarı değiştirilerek elde edilen anodik eğrilerdeki farklılıklarla izlenebilir.

Marahusin, L. Ve Ark., (1993), tarafından yapılan çalışmada, bakır ve demir elektrodların 25° C 'de sırayla 1 x 15^3 M Na OH, 7 x 10^{-3} M Na_2SO_4, 7 x 10^{-2} M –2 x 10^{-1} M $Na_3 PO_4$ karşılaştırılarak ve pamuklu kumaş daldırılarak hazırlanmış oksijenden

arındırılmış çözeltilerdeki anodik polarizasyon davranışları galvonastatik olarak araştırılmıştır. Deneysel bulgulara göre, bakır ve demir elektrodların anodik polarizasyonunda, alkali çözeltilerde her iki elektrod yüzeyinde pasif bir film tabakasının oluştuğu belirlenmiştir. Pasif filmin, oksijen indirgenmesiyle oluşan (O_2 + $2H_2O+4e \rightleftarrows 4\ OH^-$) OH^- iyonlarının metal yüzeyinde adsorplanması sonucu oluşan metal oksitlerinden (Cu_2O, $Fe(OH)_2$, FeO,Fe_2O_3, $FeOOH$) ileri geldiği belirtilmektedir.

Peauch-Canul, M.A. ve Ark. (1997), tarafından yapılan çalışmada, Zn, Zn % 4 Fe, Zn - % 0,6 Co, ve Zn % 12 Ni'in korozyon direncinin yüksek olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca bu metallerin 0,1 M Na OH (pH=12,5) çözeltisi içerisinde pasifleştiğini belirlemişlerdir.

Miloseu, I. ve Ark., (1997), tarafından yapılan çalışmada Cu-Ni alaşımının, NaCl ilave edilerek hazırlanmış borat tampon çözeltisi (pH=9,2) içerisindeki korozyon davranışlarını araştırmalar veaaştırma sonunda bu alaşımın pasifleştiğini ve pasifleşmenin de Cl^- iyonu derişimine bağlı olduğunu saptamışlardır. Çalışmalarını atmosfere açık koşullarda ve 25° C 'de yapmışlardır.

Lakatos – Varsanyi, M., (1998), tarafından yapılan çalışmada 304 paslanmaz çeliğinin, pH=6,4 olan Cl^-+PO_4^{-3} iyonu içeren ortamlardaki korozyon davranışlarını elektrokimyasal yöntemlerle araştırmışlar ve araştırma sonunda çeliğin pasifleştiğini belirlemişlerdir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Paslanmaz Çelik Metal Alaşımları

1 cm x 1 cm kesilmiş, 0,25 et kalınlığındaki çelik plakalar çalışma elektrodu olarak hazırlanmıştır.

3.1.2. Maya Solüsyonu

Krem maya direk kullanılmıştır.

3.1.3. Proses Suyu

Maya endüstrisinde kullanılan proses suyu kullanılmıştır.

3.1.4. Kalomel Elektrodu

Referans elektrod olarak kullanılmıştır.

3.1.5. Platin Elektrod

Karşı elektrod olarak kullanılmıştır.

3.1.6. – Hassas Terazi

Bir ay süresince 1 cm x 1 cm metal alaşımlarının gramaz kaybını tespit edip, korozyon hızını tayin etmek için kullanılmıştır.

3.1.7. pH-metre

Bir ay süresince paslanmaz çeliğin maya ve proses suyu içinde davranışı pH-değişimi tespit edilerek gözlenmiştir.

3.1.8. – Ölçüm Düzeneği

Şekilde belirtildiği gibi elde edilen I-E eğrileri yardımıyla Tefel sabitler belirlenecek. Korozyon hızları hesaplanacak.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

3.2. Korozyon Etkisi Araştırılan Mayanın Özellikleri

Günümüze değin, mayanın herhangi bir korozif etkisi olduğu tespit edilmemiştir. Genelde asidik ortamda üreyen (pH=3-6 arasında) ve sürekli karbondioksit ve alkol akışı olan fermentasyon sırasında korozif etki gözleyebilmek olasıdır. Ve çalışmalarımız sırasında korozyonun boyutlarını tain edebilmeyi umuyoruz.

3.3. Metod.

Laboratuarda daha önce 1cm x 1cm kesilmiş olan 0,25 cm et kalınlığındaki paslanmaz çelikle çalışma elektrodu elde edilir. (0,25 cm x 1 cm) Maya ve proses suyu çözeltilerinde 3 elektrod ile deney düzeneği hazırlanmıştır. Potansiyostat ile , I-E eğrisi yardımıyla tafel sabitleri / diyagramları çizilmiştir.

Mayanında birçok çeşidi vardır ve ekmek mayası olarak ürettiğimiz tipin adı "Saccharomaya Cerevisiae" dir. Damıtma endüstrilerinde özellikle bu tip kullanılır ve glycenol ürettiği için ekmek mayası olarak tercih edilmiştir. Maya hücreleri fermentasyon metodu ile çoğaltılır ve yaş kuru olmak üzere ikiye ayrılır.

Maya endüstrisinde korozyon konusunda odaklanmamız gereken yer fermentasyon aşamasıdır çünkü diğer basamaklarda 2 - 4° C arasında olup devam etmekte olan biyolojik kimyasal reaksiyonlar yok denecek azdır ve yavaştır; pH nötr'dır. Yani maya inaktiftir. Fermentasyon sırasında, maya hücreleri karbon kaynaklarını kullanarak karbondioksit ve enerji açığa çıkarır. Bazı saatlerde, istenmeden, yan ürün olarak alkolde elde edilir. (az bir miktarda) fermentasyon sırasında gelişen olaylar aşağıda belirtildiği gibi özetlenebilir:

1- Proses suyu (hazırlama suyu) alınır.

2- Maya, nutrient ve şeker ilave edilir.

3- Her saat nutrient ve şeker eklemeye devam edilir

4- 8 saatlik bir dönemde pH, alkol ve sıcaklık kontrol edilir. Bu süre içerisindeki pH, alkol ve sıcaklık değişimleri tabloda belirtilmiştir.

a) Maya çözeltisindeki davranışı

8 saatlik fermentasyon süresi baz alınarak paralel iki değişik çalışma takip edilmiştir.

Paralel çalışmaların ilk ikisi, çalışma elektrodunun yüzeyi temizlenerek gerçekleştirilmiştir. Buradaki amaç maya çözeltisinin zaman içerisinde korozif etkisinin artıp azalma durumunu ortaya koymaktır.

b) Proses Suyundaki Davranışı

Proses suyu ile tek bir çalışma yapılmıştır. Çünkü proses suyu ile metalin temas süresi sadece ilk 15 dakikadır ve bu süre içerisinde herhangi bir değişiklik söz konusu değildir. (pH, sıcaklık vb)

3.3.1. Korozyon Hızının Hesaplanması

$$K.H = \frac{\Delta m\ (g)}{\Delta +\ (dm^2)}$$

$\Delta m = (m\ son - m\ ilk)$

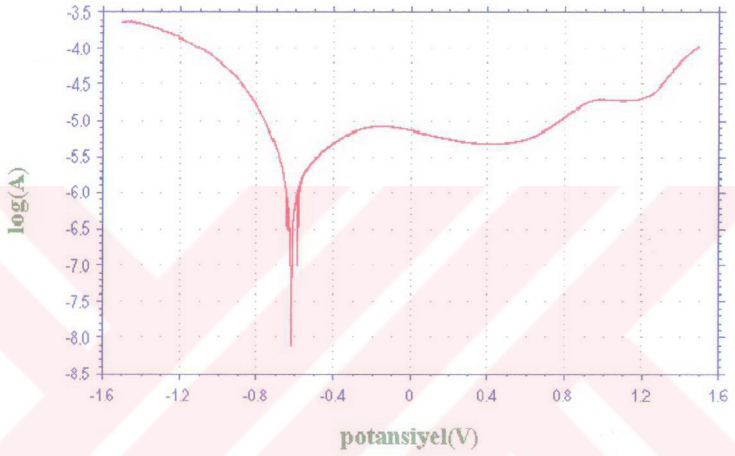
$s = alan(dm2)$

$t = süre(gün)$

Korozyon hızı ve kütle kaybı maya ve proses suyu içerisinde 1 ay süre boyunca saptanmıştır. Aşağıdaki tablolarda elde edilen bulgular belirtilmiştir.

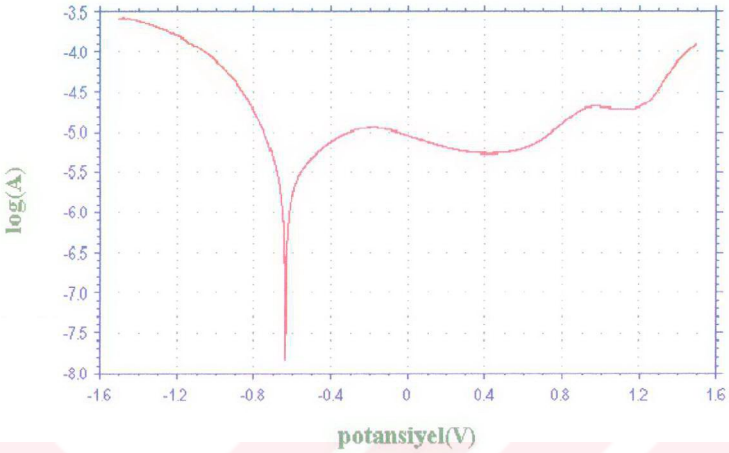
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Mayanın değişik fermentasyon aşamalarında çeliğe korozif etkisi Şekil 1-8 de verilmiştir. Şekiller elektrokimyasal bir yöntem olan akım-potansiyel değişimleridir.



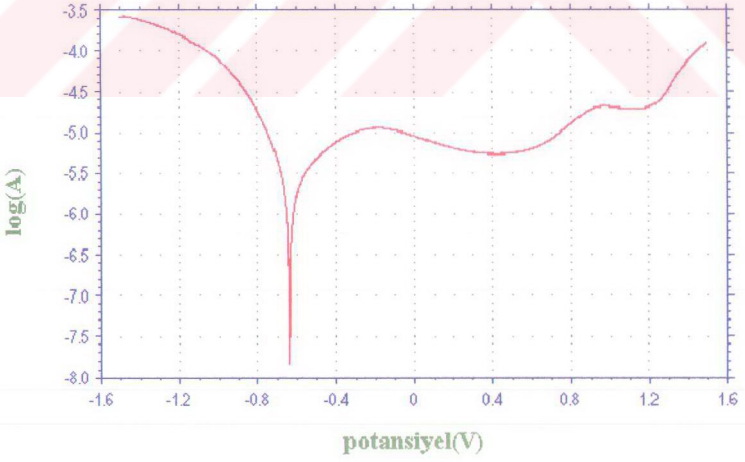
Şekil 1. Çeliğin başlangıçtaki akım-potansiyel değişimi.

Şekil 1'de, –0.65V'a kadar olan katodik bölgede oksijen indirgenmesi gözleniyor. –0.65V ve –0.1V arası akım artıyor. Takip eden bölgede 1.2 V'a kadar yüzey kapanıyor. 1.2V 'dan sonra akım yükseliyor ve yüzey açılıyor. –0.4V'a kadar olan katodik bölgede oksijen indirgenmesi gözlendiğinden dolayı net olarak belirlenebilen bu aralıkta anodik koruma yapılarak korozyon önlenebilir.



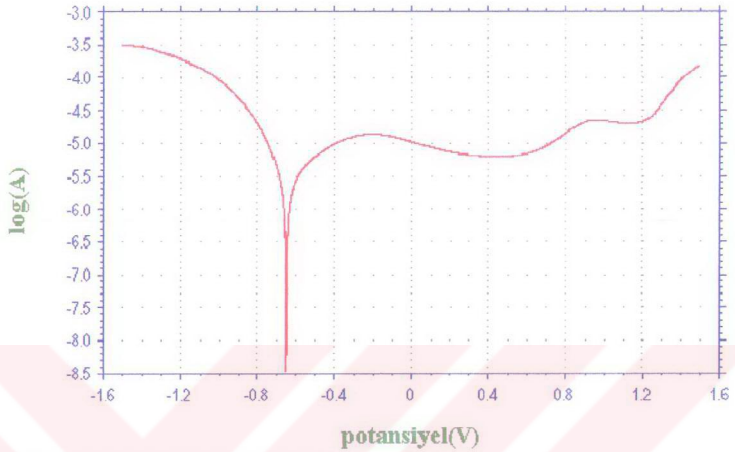
Şekil 2. Çeliğin 1. saat sonundaki akım-potansiyel değişimi.

Şekil 2'de, –0.65V'a kadar olan katodik bölgede oksijen indirgenmesi gözleniyor. –0.65V ve –0.15V arası akım artıyor. Takip eden bölgede 1.2 V'a kadar yüzey kapanıyor. 1.25V 'dan sonra akım yükseliyor ve yüzey açılıyor. Diğer grafiktede olduğu gibi –0,4V civarlarında oluşturulan anodik koruma korozyon problemini ortadan kaldırmaya yetecektir.



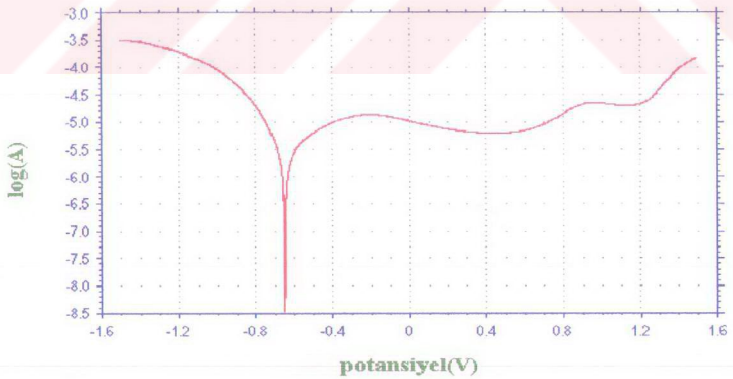
Şekil 3. Çeliğin 2. saat sonundaki akım-potansiyel değişimi.

Şekil 3'de, 2. Saat sonundaç tafel diyagramı. –0.7V'a kadar olan katodik bölgede oksijen indirgenmesi gözleniyor. –0.7V ve –0.2V arası akım artıyor. Takip eden bölgede 1.2 V'a kadar yüzey kapanıyor. 1.25V 'dan sonra akım yükseliyor ve yüzey açılıyor.



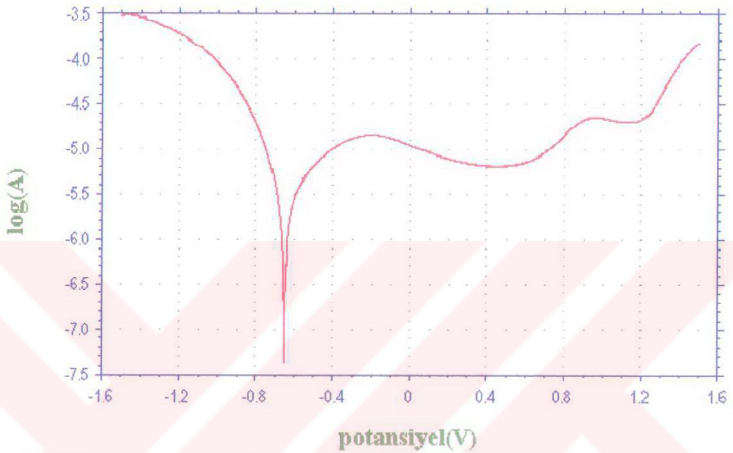
Şekil 4. Çeliğin 3. saat sonundaki akım-potansiyel değişimi.

Şekil 4'de, –0.7V'a kadar olan katodik bölgede oksijen indirgenmesi gözleniyor. –0.7V ve –0.1V arası akım artıyor. Takip eden bölgede 1.25 V'a kadar yüzey kapanıyor. 1.25V 'dan sonra akım yükseliyor ve yüzey açılıyor.



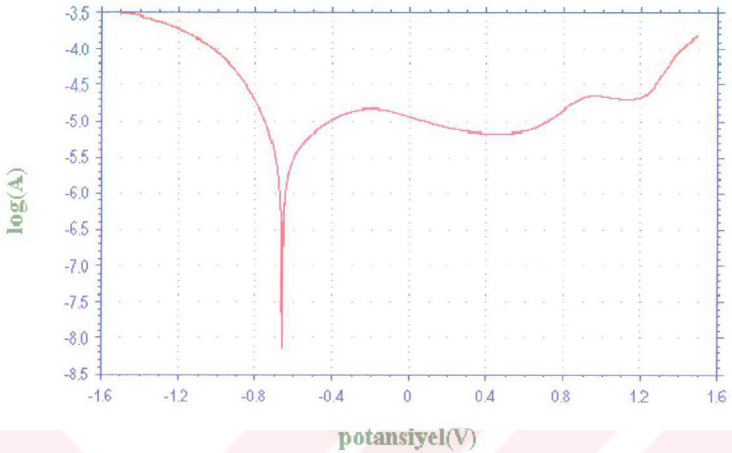
Şekil 5. Çeliğin 4. saat sonundaki akım-potansiyel değişimi.

Şekil 5'de, Paslanmaz çeliğin maya çözeltisi içerisinde 8 saatlik fermentasyonun 4. Saat sonundaç tafel diyagramı. –0.7V'a kadar olan katodik bölgede oksijen indirgenmesi gözleniyor. –0.7V ve –0.15V arası akım artıyor. Takip eden bölgede 1.2 V'a kadar yüzey kapanıyor. 1.2 V'dan sonra akım yükseliyor ve yüzey açılıyor. Yine –0,4V civarında anodik korumadan sözetmek mümkün.



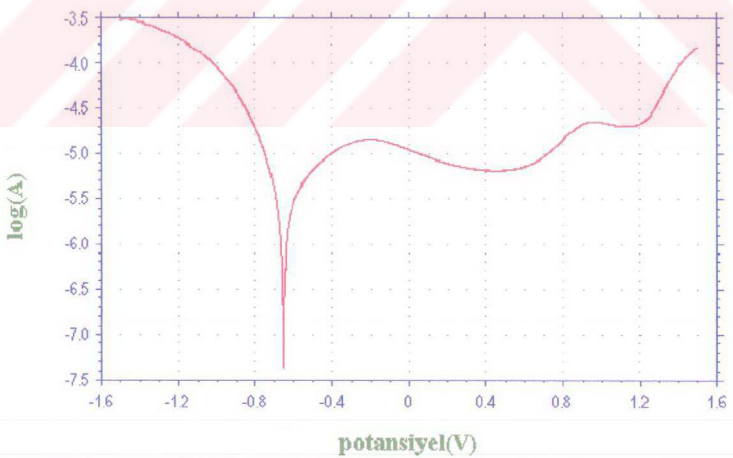
Şekil 6. Çeliğin 5. saat sonundaki akım-potansiyel değişimi.

Şekil 6'da, –0.7V'a kadar olan katodik bölgede oksijen indirgenmesi gözleniyor. –0.7V ve –0.2V arası akım artıyor. Takip eden bölgede 1.25 V'a kadar yüzey kapanıyor. 1.25V 'dan sonra akım yükseliyor ve yüzey açılıyor.



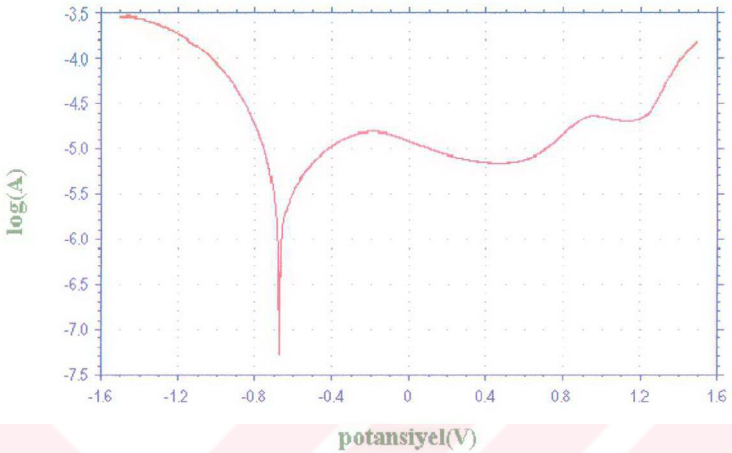
Şekil 7. Çeliğin 6. saat sonundaki akım-potansiyel değişimi.

Şekil 7'de, -0.75V'a kadar olan katodik bölgede oksijen indirgenmesi gözleniyor. –0.8V ve –0.1V arası akım artıyor. Takip eden bölgede 1.25 V'a kadar yüzey kapanıyor. 1.25V 'dan sonra akım yükseliyor ve yüzey açılıyor.



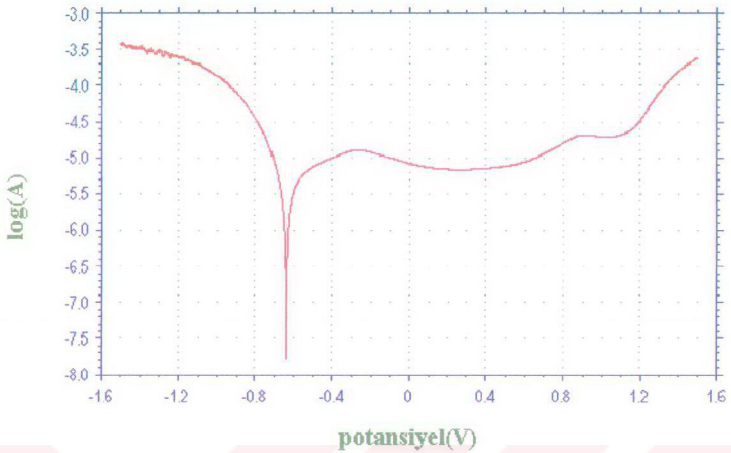
Şekil 8. Çeliğin 7. saat sonundaki akım-potansiyel değişimi.

Şekil 8'de, Katodik bölgede –0.75V'a kadar oksijen indirgeniyor. –0.75 V ve –0.1V arasında akım artıyor. –0.1 ve 1.3V arasında yüzey kapanıyor. 1.3 V'dan sonra yüzey açılıyor ve akım tekrar artıyor.



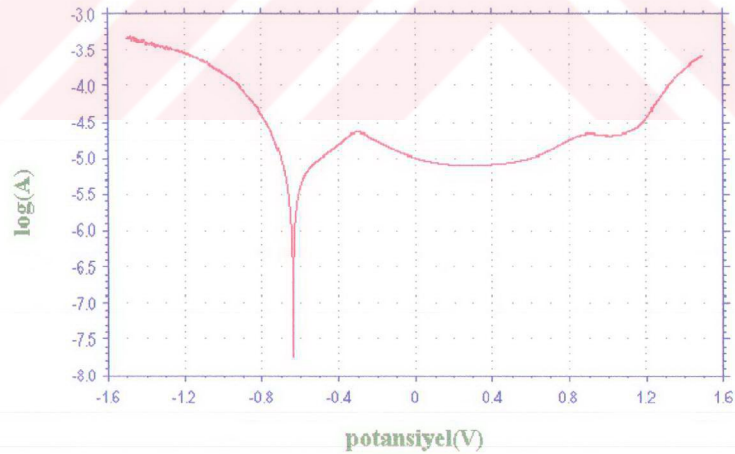
Şekil 9. Çeliğin 8. saat sonundaki akım-potansiyel değişimi

Şekil 9'da, Katodik bölgede –0.75V'a kadar oksijen indirgeniyor. –0.75 V ve –0.1V arasında akım artıyor. –0.1 ve 1.3V arasında yüzey kapanıyor. 1.3 V'dan sonra yüzey açılıyor ve akım tekrar artıyor.



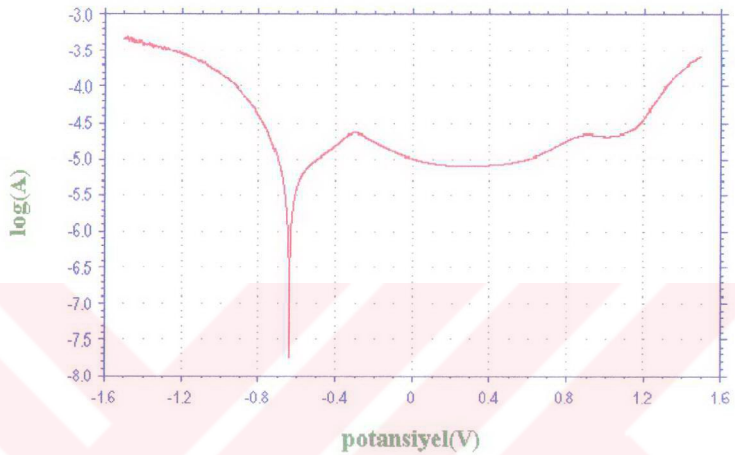
Şekil 10. Çeliğin başlangıçtaki akım-potansiyel değişimi.

Şekil 10'da, -7V'a kadar olan katodik bölgede oksijen indirgenmesi gözleniyor. –0.7V ve –0.3V arası akım artıyor. Takip eden bölgede 1.1 V'a kadar yüzey kapanıyor. 1.1V 'dan sonra akım yükseliyor ve yüzey açılıyor.



Şekil 11. Çeliğin 1. saat sonundaki akım-potansiyel değişimi

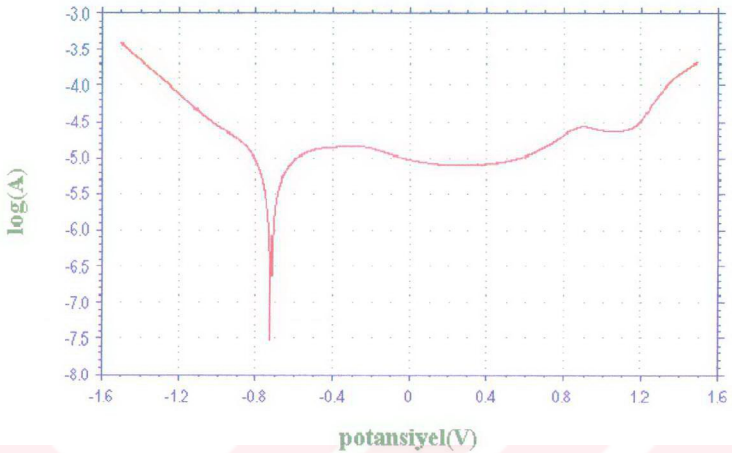
Şekil 11'de, –7V'a kadar olan katodik bölgede oksijen indirgenmesi gözleniyor. –0.65V ve –0.3V arası akım artıyor. Takip eden bölgede 1.1 V'a kadar yüzey kapanıyor. 1.1V 'dan sonra akım yükseliyor ve yüzey açılıyor.



Şekil 12. Çeliğin 2. saat sonundaki akım-potansiyel değişimi

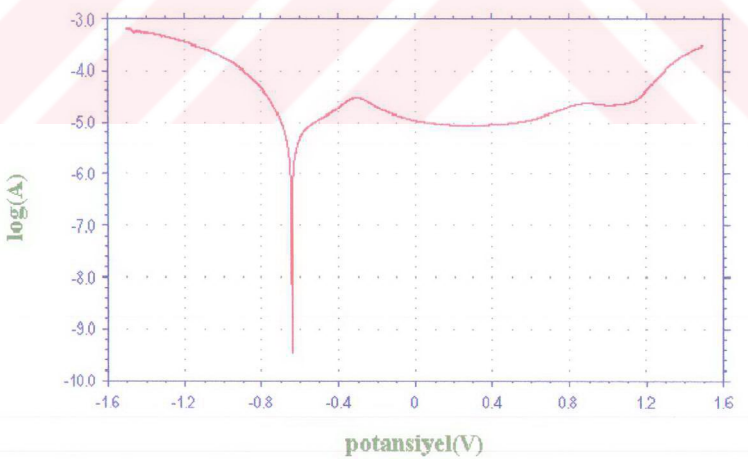
Şekil 12'de, –7V'a kadar olan katodik bölgede oksijen indirgenmesi gözleniyor. –0.7V ve –0.35V arası akım artıyor. Takip eden bölgede 1.1 V'a kadar yüzey kapanıyor. 1.2V 'dan sonra akım yükseliyor ve yüzey açılıyor.

İlk testte olduğu gibi bu çalışmadada görülmektedir ki –0.4V civarında anodik koruma yapılması mümkündür.



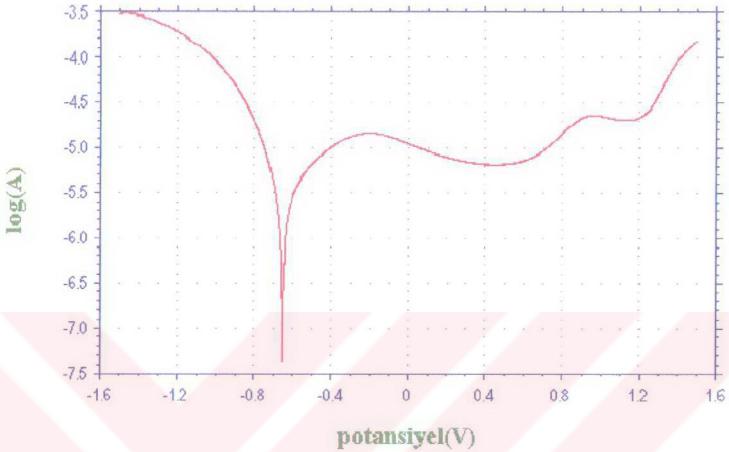
Şekil 13. Çeliğin 3. saat sonundaki akım-potansiyel değişimi

Şekil 13'de, 0.75V'a kadar olan katodik bölgede oksijen indirgenmesi gözleniyor. –0.75V ve –0.5V arası akım artıyor. Takip eden bölgede 1.1 V'a kadar yüzey kapanıyor. 1.15V 'dan sonra akım yükseliyor ve yüzey açılıyor.



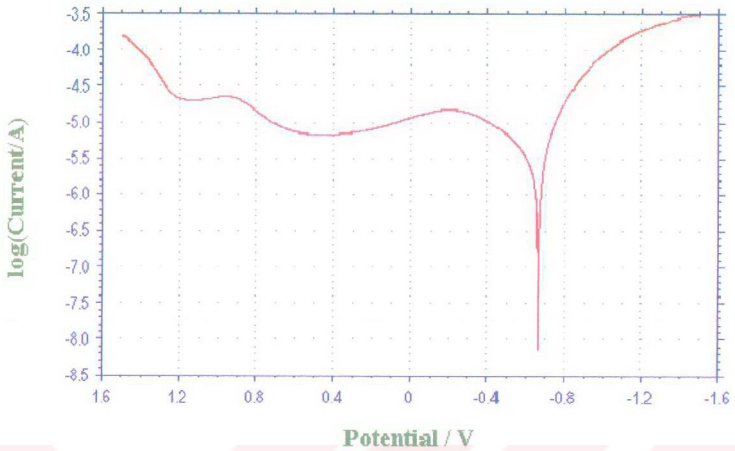
Şekil 14. Çeliğin 4. saat sonundaki akım-potansiyel değişimi

Şekil 14'de, 0.7V'a kadar olan katodik bölgede oksijen indirgenmesi gözleniyor. –0.7V ve –0.2V arası akım artıyor. Takip eden bölgede 1.1 V'a kadar yüzey kapanıyor. 1.2V 'dan sonra akım yükseliyor ve yüzey açılıyor.



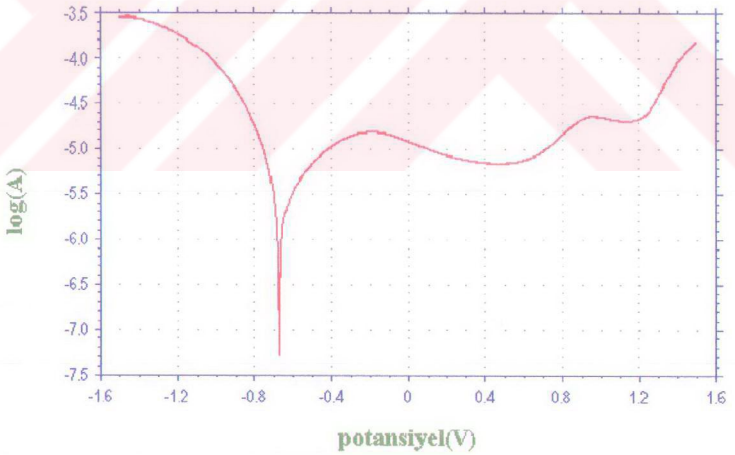
Şekil 15. Çeliğin 5. saat sonundaki akım-potansiyel değişimi

Şekil 15'de, 0 .7V'a kadar olan katodik bölgede oksijen indirgenmesi gözleniyor. –0.7V ve –0.2V arası akım artıyor. Takip eden bölgede 1.25 V'a kadar yüzey kapanıyor. 1.25V 'dan sonra akım yükseliyor ve yüzey açılıyor.



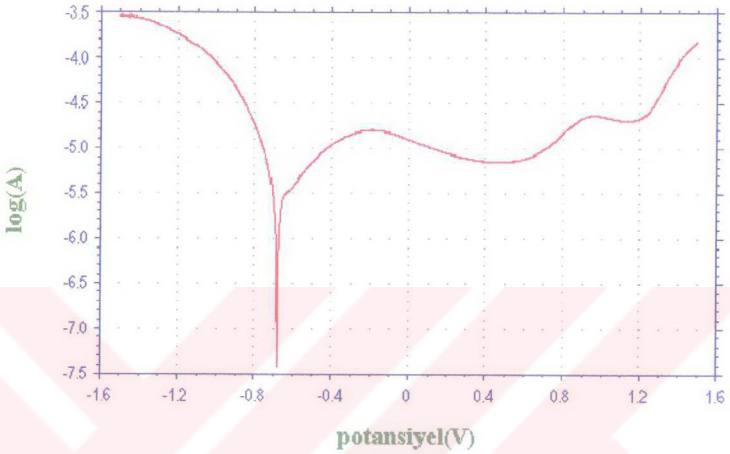
Şekil 16. Çeliğin 6. saat sonundaki akım-potansiyel değişimi

Şekil 16'da, 0.75V'a kadar olan katodik bölgede oksijen indirgenmesi gözleniyor. –0.75V ve –0.1V arası akım artıyor. Takip eden bölgede 1.3 V'a kadar yüzey kapanıyor. 1.3V 'dan sonra akım yükseliyor ve yüzey açılıyor.



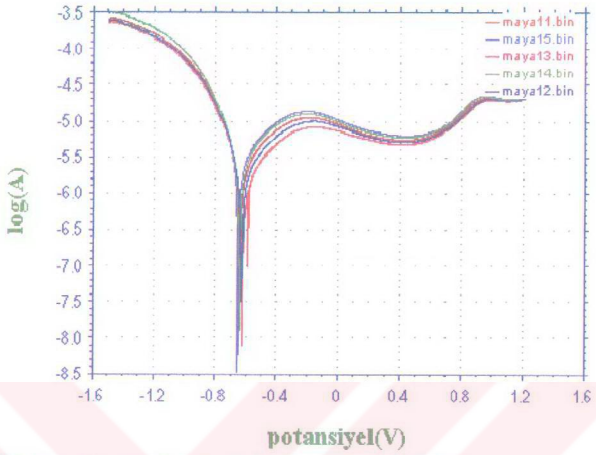
Şekil 17. Çeliğin 7. saat sonundaki akım-potansiyel değişimi

Şekil 17'de, 0.65V'a kadar olan katodik bölgede oksijen indirgenmesi gözleniyor. –0.65V ve –0.1V arası akım artıyor. Takip eden bölgede 1.2 V'a kadar yüzey kapanıyor. 1.25V 'dan sonra akım yükseliyor ve yüzey açılıyor.



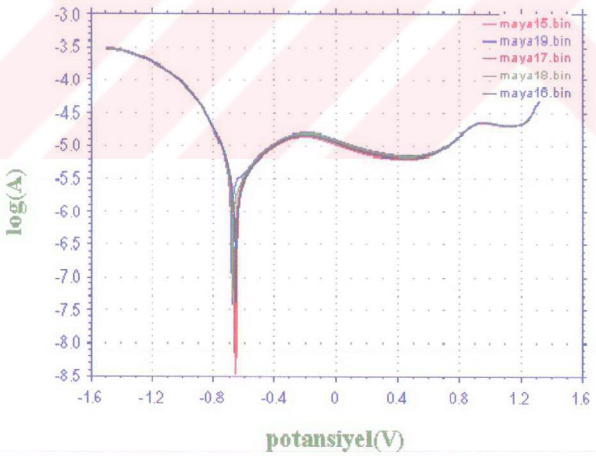
Şekil 18. Çeliğin 8. saat sonundaki akım-potansiyel değişimi

Şekil 18'de, 0.8V'a kadar olan katodik bölgede oksijen indirgenmesi gözleniyor. –0.8V ve –0.2V arası akım artıyor. Takip eden bölgede 1.2 V'a kadar yüzey kapanıyor. 1.2V 'dan sonra akım yükseliyor ve yüzey açılıyor.



Şekil 19. Fermentasyonun ilk beş saatindeki akım-potansiyel değişimi

Şekil 19'da, Görüldüğü üzere aynı voltaj için gözlenen akım her saat yükseliyor.



Şekil 20. Fermentasyonun 4-8 saati arasında akım-potansiyel değişimi.

Şekil 20'de, Akımda gözlenem artış yavaşlıyor ama yinede fermentasyon ilerledikçe korozyon ilerliyor.

4.1. Çelik/Maya Solüsyonu Sistemi ile Elde Edilen Bulgular

Paslanmaz çeliğin, fermentasyonun değişik saatlerinde alınan akım-potansiyel eğrileri Şekil 1-9 ve 10-18 arasında yapılan 2 paralel deneyle gösterilmiştir. Yapılan deneylerde çok belirgin olmamakla birlikte ilerleyen saatlerde negatif potansiyele doğru kayma gözlenmiştir.

Paslanmaz çelik elektrotla maya solüsyonu içerisinde fermantasyon ortamı hazırlanarak elde edilen ortamlarda çalışılmıştır. Elde edilen akım potansiyel eğrilerinden belirlenen korozyon potansiyelleri anodik ve katodik yönde işaretlenen belirli bir potansiyellerdeki (-1.6 ve +1.6 V) arasında ölçülmüştür.

Elde edilen verilere göre maya solüsyonu koroziftir ve paslanmaz çelikte bile korozyon hızı yüksektir.Organik bir yapıya sahip olan maya hücreleri biyolojik korozyona neden olmaktadır. Korozyona sebep olan mekanizmayı incelemek için ileride daha detaylı çalışmalar yapılabilir. Ama bizim çalışmamızın amacı korozyon olup olmadığını belirlemek olup, çalışmalarınmız sonucunda bu olgunun pozitif olduğu kayıt edilmiştir.

Katodik bölgede oksijen indirgenmesi gözleniyor.

$$O_2+2e^- \longrightarrow O_2^{-2}$$

Belli bir müddet katodik bölgede akım yükseliyor ve arkasından yüzey kapanıyor. +1,2V civarı akım tekrar yükselmeye başlıyor ve yüzey açılıyor. Yüzeyin açılması bize yüzeyin kararsızlığını göstermektedir. Bu çalışma bir fermantasyon süresi boyunca devam ediyor (8 saat boyunca). Her saat başında tekrar ölçüm alındı. Korozyonun giderek arttığı artan potansiyellerden gözlenir.

Tekrar edilen çalışmalarda aynı sonuçlar alındığından testler birbirini desteklemiştir. Dayanıklı bir malzeme olan paslanmaz çelik, fermentasyon sırasında aşınmaktadır. Bu bulguları tastik etmek için aynı zamanda bir ay boyunca kütle kaybıda takip edilmiştir. Çok yüksek boyutlarda olmasada kütle kaybı vardır ve giderek artmaktadır. Kayıtlar ilk günlerde daha fazla daha hızlı iken 14 saat'ten sonra giderek yavaşlamıştır. Ama genelde doğrusal bir yükselme, madde kaybı vardır.

Su ve maya içerisindeki davranış birbirine çok benziyor. Madde kaybını 1 ay boyunca incelemek üzere paslanmaz çelik proses suyu çözeltisinde de bekletilmiştir. Doğrusal artış gösteren gramaj kaybı su içinde mayada olduğu gibi gözlenmiştir. Yalnız artış daha yumuşak gelişmiştir. 23 günden sonra artış durmuştur.

Korozyon hızı ilk 7 gün içinde su ve maya için farklı özellikler göstermektedir. Paslanmaz çeliğin korozyon hızı mayada sabit devam ederken, su için ilk üç günde çok yüksek; diğer günlerde maya solusyonu içinde gösterdiği gibi sabit bir eğilimdedir. Dokuzuncu günden itibaren korozyon hızı maya ve proses suyu çözeltileri içinde aynıdır..

Çalışmalar sürekli paralel çalışılmıştır ve iki sonucun ortaslamaları alınmıştır. Fermantasyonda olan, sekiz saat boyunca ölçüm alınan maya çözeltisindeki korozyon saptanıp iki kez tekrarlanmıştır. Grafiklerle belirlenen saat başı alınan ölçümler net ve birbirine yakındır.

Şekil 1-10 arası ilk teste takip edilen fermentasyon sonuçlarıdır. Başlangıç saatinden fermentasyon bitişine kadar alınan akım-potansiyel diyagramları birbirine yakındır. Şekil1-5 arası aynı voltaja karşılık gelen akım artışı gösteriyor ama son dört saatte çok yakın (hemen hemen aynı) seyrediyor. Şekil 11-20 arasında ikinci test fermentasyon takip edilmiştir. Birincisi ile aynı sonuçlar alınmıştır. İlk beş saatte (Şekil 11-15) akım daha hızlı artmakta son saatlerde (Şekil 15-20) şekil daha çok benzerlik göstermektedir.

Şekil 1'de görülen değerler paslanmaz çeliğin maya içerisindeki gramaj kaybını ve proses suyu içerisindeki gramaj kaybını göstermektedir. Bir ay boyunca her gün alınan verilerde görülmektedir ki gramaj kaybı doğrusal oranda artmaktadır. Kayıp ilk günlerde daha fazla fakat ondördüncü saatten itibaren giderek yavaşlıyor. Su içerisindeki davranışta mayada olduğu gibi doğrusal olarak artmaktadır. Yalnız madde kaybı daha yavaş gelişiyor. 23. günden sonra artış duruyor. Şekil 1'de değerleri su ve maya içerisindeki davranışı kıyaslanmaktadır.

Şekil 2'de görülen değerler paslanmaz çeliğin maya ve su içerisindeki korozyon hızını göstermektedir. Korozyon hızınınn hesaplanması aşağıdaki formülle gerçekleştirilmiştir.

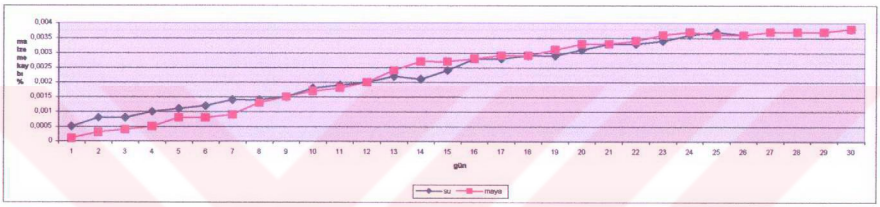
$$\text{k}hızı = \frac{\Delta m(mg)}{\Delta t(gün).dm^2}$$

Korozyon hızı ilk 7 gün içinde maya ve proses suyu içinde daha farklı ilerlemiştir. Mayada sabit bir korozyon hızı gözlenirken su için ilk 3 günde çok yüksek daha sonra sabitlenmektedir. Dokuzuncu günden itibaren 2 çözelti içinde korozyon hızı aynıdır.

Şekil 3'de otuz gün boyunca su ve maya içerisindeki pH davranışı belirtilmiştir. Şekil 3'de gözlenebileceği gibi pH maya çözeltisinde 15. güne kadar artış eğrileri gösterip daha sonra sabitlenmiştir. Su içerisinde de pH sabit devam etmektedir.

Çizelge 4. 1 ay boyunca takip edilen % malzeme kayıpları

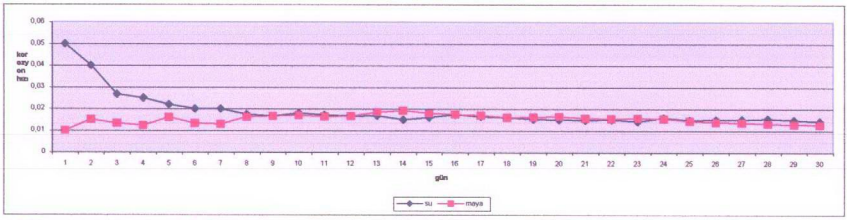
	GÜN														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
solusyon															
su	0,0005	0,0008	0,0008	0,001	0,0011	0,0012	0,0014	0,0014	0,0015	0,0018	0,0019	0,002	0,0022	0,0021	0,0024
maya	0,0001	0,0003	0,0004	0,0005	0,0008	0,0008	0,0009	0,0013	0,0015	0,0017	0,0018	0,002	0,0024	0,0027	0,0027
	GÜN														
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
su	0,0028	0,0028	0,0029	0,0029	0,003	0,0031	0,0033	0,0033	0,0038	0,0037	0,0039	0,0041	0,0043	0,0043	0,0043
maya	0,0028	0,0029	0,0029	0,0031	0,0033	0,0033	0,0034	0,0036	0,0037	0,0036	0,0036	0,0037	0,0037	0,0037	0,0038



Şekil 21. 1 ay boyunca takip edilen % malzeme kayıpları

Çizelge 5. 1 ay boyunca takip edilen Korozyon

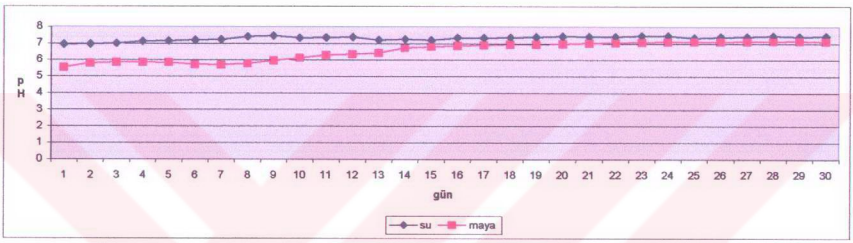
	GÜN														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
solusyon															
su	0,05	0,04	0,0267	0,025	0,022	0,02	0,02	0,0175	0,0167	0,018	0,0173	0,0167	0,0169	0,015	0,016
maya	0,01	0,015	0,0133	0,0125	0,016	0,0133	0,0129	0,0163	0,0167	0,017	0,0164	0,0167	0,0185	0,0193	0,018
	GÜN														
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
su	0,0175	0,0165	0,0161	0,0153	0,015	0,0148	0,015	0,0143	0,0158	0,0148	0,015	0,0152	0,0154	0,0148	0,0143
maya	0,0175	0,0171	0,0161	0,0163	0,0165	0,0157	0,0155	0,0157	0,0154	0,0144	0,0138	0,0137	0,0132	0,0128	0,0127



Şekil 22. 1 ay boyunca takip edilen Korozyon

Çizelge 6. 1 ay boyunca takip edilen p H değişimleri

	GÜN														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
solusyon															
su	6,94	6,95	6,98	7,12	7,13	7,18	7,22	7,4	7,45	7,32	7,34	7,36	7,2	7,24	7,18
maya	5,54	5,8	5,85	5,85	5,83	5,72	5,68	5,77	5,94	6,11	6,28	6,33	6,41	6,73	6,79
	GÜN														
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
su	7,33	7,33	7,35	7,38	7,41	7,39	7,4	7,45	7,45	7,33	7,38	7,39	7,44	7,4	7,42
maya	6,85	6,88	6,92	6,93	6,95	7,01	7,03	7,05	7,09	7,1	7,1	7,11	7,12	7,13	7,1



Şekil 23. 1 ay boyunca takip edilen pH değişimleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Paslanmaz çeliğin anodik ve katodik polarizasyon karakteristiği ve zaman içerisinde fermentasyon boyunca oluşan değişmeler saptanmıştır. Elde edilen sonmuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1- Maya çözeltisi koroziftir ve özellikle asidik ortamda takip edildiğinde bu korozif etki artmaktadır. Asidik ortamda takip edilmesinin sebebi de infeksiyon riskinin ortadan kaldırılmasıdır. Maya hücreleri asidik ortama dayanıklıdır. Ama diğer bakterilerin yok edilmelisi gerektiğinden (tek bir kültür üretebilmek için), asidik medyum oluşturulur. Ayrıca şeker kaynağı olarak kullanılan melasın içerisinde de bir çok korozif iyon vardır. Melasın vitaminleri ve şekeri kullanılırken, içindeki diğer iyonlar 30-35 °C arasında korozif etki gösteriyor olabilir.

2- Üretimde kullanılan proses suyuda klorlandığı için (aktif klor = 2-2,5 ppm) korozif özelliktedir. Ama metalin su ile temas süresi onbeş dakikayı geçmediği için fazla bir etkisi yoktur gözardı edilebilir.

3- Çalışmalar sonucunda korozyon tespit edilmiştir. Ama kaynağın tespit edilmesi için daha detaylı çalışmalar yapılmalıdır. Bir sonraki çalışmada korozyona sebep olabilecek maya hücreleri biyolojik açıdan incelenmeli hücre içi ve dışı reaksiyonlarda hangilerinin bu tip bir korozif etkiyi arttırabileceği tespit edilmelidir.

4- Bir sonraki çalışmada maya detaylı incelenip değişik biyolojik reaksiyonlar takip edilince korozyon kaynağını etkisiz hale getirmek için ne tip bir önlem alınabileceği tartışılmalıdır. Değişik inhibitör vb çözümler önerilmelidir.

5- Maya endüstrisinde, fermentasyonda en kaliteli çelikte bile korozyon başlamaktadır. Bu nedenle kullanılan çeliğe inhibitör ilavesi gerekebilir. Ancak sistemde kullanılan inhibitörün insan sağlığına zarar vermemesi gerekir. Malzeme kayıpları ekonomik açıdanda düşünülecek olursa, korozyonla savaşmanın ne kadar önemli olduğu bir kez daha ortaya çıkmaktadır.

KAYNAKLAR

DORUK, M. , 1982. Korozyon ve Önlenmesi, ODTÜ. , Ankara

ERBİL, M. , 1985. Korozyon 1 , Segmen, Ankara

ERBİL , M. , 1988. Korozyon İnhibitörleri, 1. Korozyon Sempozyum Bildirileri, S.65, ANKARA

LORENZ, W.J. and Ark, 1991. Wwerkstoffe and Korossion, Vol.42, 82,89

UHLING, H.H. , REVİE, R.W. 1984. Corossion and Corrosion Control, John. Wıley Sons, Inc , USA

YAZICI, B. 1989. Demirin YDS İçindeki Korozyonu Üzerine Sülfür ve Amonyum İyonlarının Etkileri,
Ç.Ü.F.B. Enstitüsü, Adana

KOMAROV, V.I. and S.A. Balezin. Asit Korozyonu İnhibitörleri

PODOBAEV, N,I, et al. , Metalik Korozyon İnhibitörleri

KRASIL'NIKOF, A.I. and L.I. Volchkova , Doğal Suların Saflandırılma İşlemleri

Hammer, IND , Pratikte Su Arıtılması

YAKOVLEV D.G. Metallerde Korozyon

DESAI,M.,VE PUNJANI, B.K.,1981.Corrosion Inhibitors

LECKIE, H. P., AND UHLING, H. H., 1966. Environmental Factors Affecting The Critical Potential For Pitting şn 18-8 Stainless Steel. Journal of the Electrochemical Society.Vol:113

SALEH, R.M.,İSMAİL, A. A., AND EL HOSARY, A.A., 1982.Corrosion Inhibition By Naturally Occuring Substances.Corros.J.Vol:17

C.M.A. BRET, Stainless Steel Corrosion On Iron Plates

ROZENFELD. I.L., 1981. Sulphate Ions Effects On Corrosion

HAKKANSON B., 1983. Different Ions Effects On Corrosion

MILOSEU, I., 1997. Corrosıon On Cu-Ni Alloys

De PAULİ, C., P., 1988. The Polarisation Behaviour of Zinc Electrode in Na $H_2 PO_4$ Solution

MATEO, M., L., 1990. The Oxide Layer Behaviour On Stainless Steel

MARAHUSIN, L., 1993. Corossion on Cu-Ni Alloys

LAKATOS-VARSANYİ, M., 1998. The Corrosion Behaviour of 304 Stainless Steel

CRUNDWELL, F., K., 1991. The Corrosion Studies About Cu-Ni Alloys

ÖZGEÇMİŞ

1975'te Adana'da doğdum. Orta ve lise öğrenimimi Adana Kolejinde tamamladım.1992'de ODTÜ Kimya Bölümüne girdim ve 1996'da mezun oldum. 1996-2000 Ç.Ü. Kimya Bölümünde yüksek lisans öğrencisiyim.

1996 yılında Özmaya AŞ'ye satınalma mühendisi olarak işe başladım. 1998'de 6 ay boyunca kalite kontrol ile ilgili çalıştım. Sene sonunde üretim bölümüne proje sorumlusu olarak atandım. 1999'da ise üretim şefi olarak çalışmaya başladım. Halen üretim şefi olarak çalışıyorum.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ