

*Звеномира СЛОБОДЯН¹, Володимир СИНІЛО², Ярослав ХАБУРСЬКИЙ¹,
Людмила МАГЛАТЮК¹, Рома КУПОВИЧ¹*

ВПЛИВ ЕКСТРАКТІВ ДУБОВОЇ СТРУЖКИ НА ПРОЦЕСИ РОЗЧИНЕННЯ КАРБОНАТНИХ ВІДКЛАДІВ

¹*Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: zvenomyra@ipm.lviv.ua*

²*АТ "СКФ Україна" (публічне)
вул. Боженка, 34, м. Луцьк, 43017. E-mail: Volodymyr.Sinilo@skf.com*

*Zvenomyra SLOBODIAN¹, Volodymyr SINILO², Yaroslav KHABURSKYI¹,
Lyudmyla MAHLATIUK¹, Roma KUPOVYCH¹*

INFLUENCE OF OAK CHIPS EXTRACTS ON DISSOLUTION PROCESSES OF CARBONATES SCALE

¹*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: zvenomyra@ipm.lviv.ua*

²*JSC «SKF Ukraine» (publ.)
34, Bozhenko Str., Lutsk, 43017, Ukraine. E-mail: Volodymyr.Sinilo@skf.com*

ABSTRACT

It was shown that the inhibitor on the base of oak extract (TIS) in the concentrate range 0,1...0,6 g/dm³ slow down the reaction of bicarbonate-carbonate transformation and diminish quantity of the scale incrustation on metal surface. It was established that in because of after action effect inhibitor TIS provide 12 hours corrosion protection of steel in non-inhibiting 5% HCl on final stages of carbonate scales dissolution.

KEY WORDS: *oak extracts, dissolution of carbonates scale, kinetics of CaCO₃ dissolution, effective constant transformation.*

ВСТУП

Водно-хімічний та температурний режими роботи теплоенергетичного обладнання спрямовані на максимально можливе пригнічення процесів корозії та накипоутворення. Основною причиною утворення мінеральних відкладів є карбонатна твердість води. Зсув бікарбонат-карбонатної рівноваги в бік утворення нерозчинних карбонатів кальцію, магнію, заліза залежить від багатьох чинників і частково може регулюватися, впливаючи тим самим одночасно на процеси і солевідкладення, і корозії.

У реальних умовах експлуатації об'єктів теплоенергетики річні відклади солей та продуктів корозії можуть сягати 1 мм і більше, що помітно погіршує теплопередачу. В котлах при товщині шару 0,5 мм перевитрати електроенергії складають 1,5%, а на виході теплообмінника при підвищенні температури лише на 1°C її перевитрати сягають 4–5% [1]. Окрім погіршення теплообміну відклади можуть спричиняти підшлямову корозію та корозійне розтріскування елементів теплообмінного обладнання.

Зниження енергетичних витрат можна досягнути поліпшенням якості підготовки води та періодичним очищенням обладнання від продуктів корозії та накипу. В багатьох випадках неможливо змінити якість підготовки води, часто на підприємствах її не застосовують взагалі, тому усунення відкладів із поверхонь теплообміну є найбільш прийнятною технологією для збереження експлуатаційних параметрів теплоенергетичного обладнання.

Хімічне видалення відкладів проти механічного є ефективнішим, швидшим, менш процесним. Крім того, воно забезпечує кращі характеристики очищеної поверхні: відсутність шорсткості, пасивну плівку, яка в подальшому деякий час запобігатиме корозії металу та відкладенню солей твердості. Найчастіше для хімічного очищення використовують кислоти: соля-

ну, сульфамінову, мурашину, оцтову, «водний конденсат» (суміш низькомолекулярних органічних кислот), дикарбоніві кислоти, а також комплекси. Однак ця технологія вимагає використання ефективних інгібіторів корозії, здатних надійно гальмувати розчинення не лише заліза, але й кольорових металів [2]. Крім того, останнім часом неможливо не враховувати і вимог екологічної безпеки до кислотно-інгібіторних промивних розчинів: відсутності токсичності та простоти утилізації. Виходячи з економічних та екологічних міркувань, соляна кислота є найбільш вживаним реагентом. Відходи після промивання обладнання соляною кислотою не загрожують довкіллю, але використовувані при цьому інгібітори (ХОСП-10, КХО -5 та ін.) належать до 3-ого класу токсичності та не біодеградують.

Тому метою роботи було вивчення впливу екологічно-безпечного інгібітора ТИС на основі екстрактів дуба [3] на перетворення бікарбонату кальцію у карбонат та на кінетику розчинення карбонатних відкладів у 5% соляній кислоті.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Перетворення бікарбонату кальцію у карбонат при гідродинамічному збудженні гетерофазної системи та визначення кількості відкладеного карбонату кальцію проводили в установці [4] з інтенсивним перемішуванням рідкої фази турбінною мішалкою, виконаною за принципом електроцентробіжного насосу типу ЕЦН-5-130-650. Швидкість обертання становила 2920 об/хв, температура 65°C. Періодично відбирали проби реакційної суміші, в якій визначали вміст Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- . Кількість солевідкладень на поверхні мішалки визначали, розчиняючи відклади в 0,01М НСІ і відтитровуючи невитрачену кислоту лугом.

Визначення зміни твердості кислотно-інгібіторного розчину під час розчинення карбонатних відкладів проводили наступним чином. До 1 мл відібраного промивного розчину додавали діетилдитіокарбамат, збовтуючи 1 хв до почорніння його білих крупинок. Додавали, збовтуючи, 100 мл дистильованої води, 5 мл аміачної буферної суміші та 7–8 крапель індикатора хромтемносинього до появи бурячкового кольору. Розчин відтитровували 0,1 М розчином трилону Б до появи синього забарвлення. Твердість розраховували за формулою:

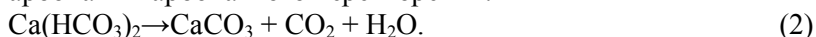
$$T_e = a \cdot 100 \text{ мг-екв/л} \quad (1)$$

де: a — об'єм трилону Б, що пішов на титрування.

Дослідження ефекту післядії інгібітора ТИС в 5% НСІ. Зразки зі сталі 20, підготовані до випробувань відповідно до відомих методик [5], поміщали в 5% розчин НСІ з додатком 0,8 г/дм³ інгібітора ТИС. Зразки витримували в розчині 6 год, 5 з них обробляли за стандартною методикою [5] і визначали швидкість корозії, 10 інших переносили в неінгібовану 5% НСІ, де витримували 9 год (5 зразків), решту витримували 12 год. Розраховували швидкості корозії та визначали ступінь протикорозійного захисту, який чинить захисна плівка інгібітора, що сформувалась в інгібованому розчині за перші 6 год.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Важливою характеристикою інгібітора, здатного впливати на відкладення солей твердості, є ефективна константа бікарбонат – карбонатного перетворення:



Інгібітор ТИС за низьких концентрацій (< 0,3 г/дм³) незначно змінює $k_{\text{еф}}$, а за концентрації 0,6 г/дм³ швидкість такого перетворення знижується в ~ 1,2 рази. Кількість солевідкладень на поверхні турбінної мішалки за низьких концентрацій інгібітора зменшується незначно, а за 0,6 г/дм³ – у 2 рази. Таким чином, у динамічних умовах за температури 65°C інгібітор ТИС в діапазоні досліджених концентрацій сповільнює реакцію (2) та зменшує кількість відкладів на поверхні металу (рис. 1).

У присутності 0,8 г/дм³ інгібітора підвищення вмісту бікарбонату кальцію в розчині понад 1,2 г/дм³ в 2,3 рази збільшує кількість карбонатних відкладів і незначно збільшує ефективну константу цієї реакції (рис. 2). У водах з переважаючою карбонатною твердістю процес солевідкладення буде посилюватися, якщо вміст бікарбонатів буде значно більшим від 1,6 г/дм³, в т.ч. і в присутності інгібітора ТИС.

Як показали попередні дослідження [6], композиції на основі екстрактів дуба є ефективними інгібіторами в кислих середовищах, що створює можливість їх використання при кислот

ному усуненні солевідкладень. Оскільки водні розчини інгібіторів на основі екстрактів дуба мають слабокислу реакцію, була зроблена спроба оцінити можливість розчинення ними карбонатів кальцію.

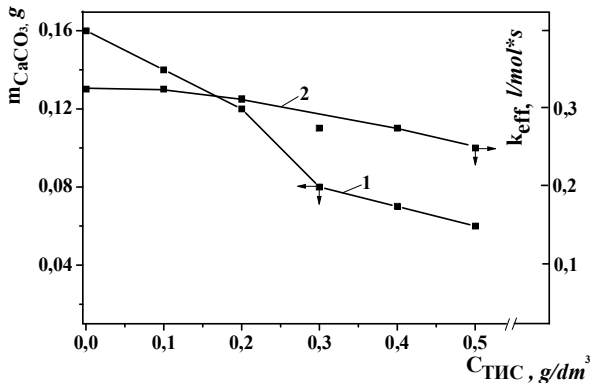


Рис. 1. Залежність кількості CaCO_3 (1) та ефективної константи перетворення $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ (2) від концентрації інгібітора ТИС ($t = 65^\circ\text{C}$, $\omega = 2920$ цикл/хв).

Fig. 1. Dependence of CaCO_3 scale incrustation (1) and effective constant of $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ transformation (2) of TIS inhibitor concentration ($t = 65^\circ\text{C}$, $\omega = 2920$ cycl/min).

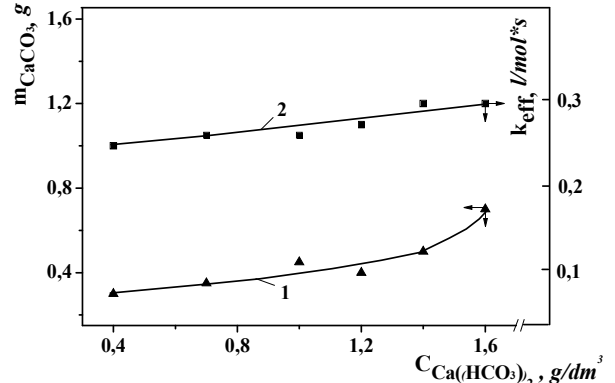


Рис. 2. Залежність кількості CaCO_3 (1) та ефективної константи перетворення $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ (2) від концентрації $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ($t = 65^\circ\text{C}$, $\omega = 2920$ цикл/хв, $[\text{TIS}] = 0,8$ г/дм³).

Fig. 2. Dependence of CaCO_3 scale incrustation (1) and effective constant of $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ transformation (2) of $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ concentration ($t = 65^\circ\text{C}$, $\omega = 2920$ cycl/min, $[\text{TIS}] = 0,8$ g/dm³).

Однак виявилось, що основна складова екстрактів – таніни, утворюючи комплексні сполуки з іонами Ca^{2+} , з поверхні металу карбонатів не усувають, а лише змінюють структуру осадів. Тому було досліджено вплив інгібітора ТИС на швидкість та повноту розчинення карбонату кальцію у 5% НСІ. Протягом перших 30 хв є певні відмінності між 5% НСІ та її інгібованим розчином у кінетиці переходу іонів кальцію в розчинний стан (рис. 3). Очевидно, дещо сповільнене на цій стадії розчинення карбонату (крива 2) і є результатом комплексоутворення, яке при подальшій взаємодії з інгібованим розчином вичерпується і швидкість розчинення навіть дещо перевищує розчинення у неінгібованій кислоті.

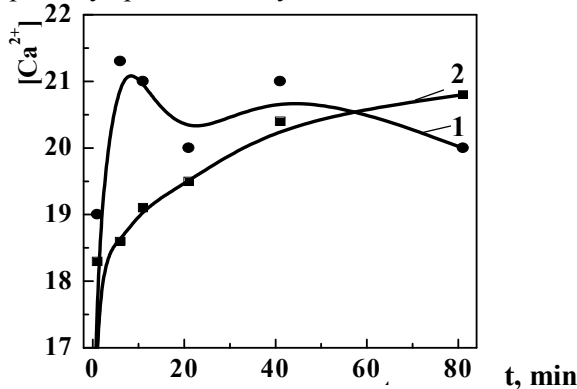


Рис. 3. Кінетика розчинення CaCO_3 у розчинах ($t = 25^\circ\text{C}$): 1 – 5% НСІ; 2 – 5% НСІ + інгібітор ТИС (0,8 г/дм³).

Fig. 3. The kinetics of CaCO_3 dissolution in solutions ($t = 25^\circ\text{C}$): 1 – 5% HCl; 2 – 5% HCl + inhibitor TIS (0,8 g/dm³).

Повнота очищення внутрішньої поверхні зразка експлуатованої водогінної труби від карбонатних відкладів (товщина осаду ~ 1мм) однакова в обох розчинах, а час усунення такої кількості CaCO_3 в інгібованому розчині майже втричі менший, ніж у 5 % НСІ (табл. 1).

Таблиця 1. Вплив інгібітора ТИС на повноту та час усунення відкладів CaCO_3 з поверхні металу ($t = 25^\circ\text{C}$)
Table 1. Influence of inhibitor TIS on completeness and eliminate time deposits CaCO_3 from the metal surface ($t = 25^\circ\text{C}$)

Середовище	Час взаємодії, s	Повнота очищення, %
5 %НСІ	53	100
5 %НСІ + 0,8 г/дм ³ ТИС	19	100

Поверхня сталі після взаємодії з інгібованим розчином була вкрита темною плівкою і після тижня спостережень за станом зразків, які перебували в атмосферних умовах, слідів корозії не виявили на відміну від зразка, очищеного неінгібованою НСІ.

Це пов'язане з проявом ефекту післядії інгібатора ТИС. Так, поверхневі плівки, які формуються на зразках сталі 20, витриманих в інгібованій 5% НСІ, здатні достатньо захищати метал у неінгібованій 5% НСІ упродовж 12 і більше год (рис. 4, 5).

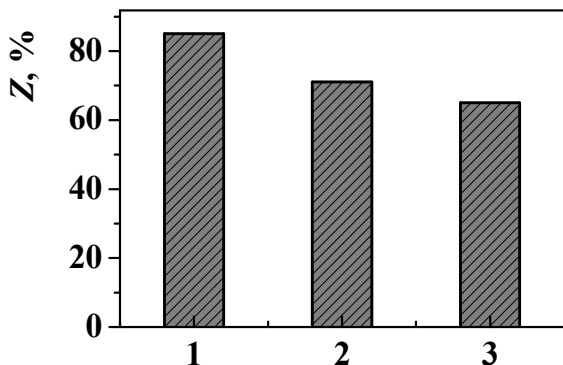


Рис. 4. Залежність ступеня захисту сталі 20 від корозії після 6 год експозиції в інгібованій 5% НСІ (1) та після перенесення зразків у неінгібовану 5% НСІ: 2 – 9 год; 3 – 12 год.

Fig. 4. Dependence of 20 steel corrosion protection degree after 6 h exposition in inhibiting 5% HCl (1) and after specimens transfer in non-inhibiting 5% HCl: 2 – 9 h; 3 – 12 h.

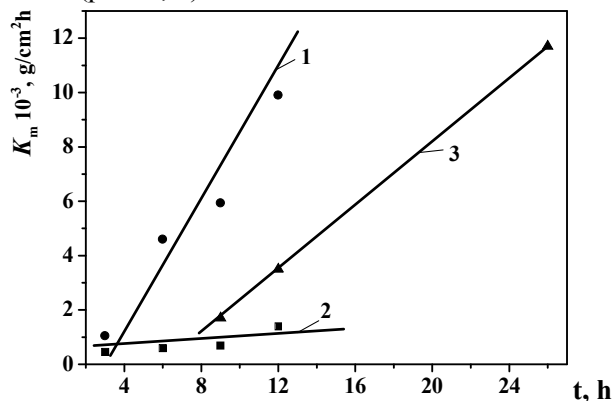


Рис. 5. Залежність швидкості корозії сталі 20 від часу експозиції в розчинах: 1 – 5% НСІ; 2 – 5% НСІ + інгібитор ТИС (0,8 г/дм³); 3 – інгібована 5% НСІ (6 год), потім в 5% НСІ.

Fig. 5. Dependence of 20 steel corrosion rate of exposure time in solutions: 1 – 5% HCl; 2 – 5% HCl + inhibitor TIS (0,8 g/dm³); 3 – inhibited 5% HCl (6 h), then 5% HCl.

Так, після 6 год експозиції ступінь інгібиторного захисту сталі 20 становить 85%, після 12 год він знизився на 21%. Таким чином, навіть у кислих середовищах протягом певного часу діє ефект післядії інгібатора. Цей ефект впливає і на кінетику корозійного процесу в соляній кислоті: на відміну від неінгібованого розчину НСІ (рис. 5, крива 1) у присутності ТИС швидкість корозії мало залежить від часу експозиції (крива 2). Ефект післядії інгібатора майже вдвічі сповільнює часову залежність швидкості (крива 3) проти зміни швидкості корозії у соляній кислоті.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що інгібитор на основі екстракту дуба (ТИС) у діапазоні концентрацій 0,1...0,6 г/дм³ в динамічних умовах сповільнює реакцію бікарбонат-карбонатного перетворення та зменшує кількість відкладів на поверхні металу.

2. Виявлено, що інгібитор ТИС сприяє розчиненню карбонатних відкладів у 5% НСІ, пришвидшуючи цей процес на кінцевій стадії.

3. Показано, що внаслідок прояву ефекту післядії інгібитор ТИС забезпечує 12-годинний протикорозійний захист сталі в неінгібованій 5% НСІ на останніх стадіях розчинення карбонатних відкладів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Felgebaum G., Gal-or L., Yahalom J. Microstructure and chemical composition of natural scale layers // Corrosion. – 1978. – 34. – № 2. – P. 65-70.
2. Слободян З.В. Продовження залишкового ресурсу конденсаторних трубок турбін шляхом застосування нових кислотно-інгібиторних промивних розчинів. / В кн. «Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин». – Київ. – 2006. – С. 129-133.
3. Композиції на основі екстрактів з кори та стружки дуба – інгібитори корозії середньовуглецевих сталей у воді / Слободян З.В., Маглатюк Л.А., Купович Р.Б., Хабурський Я.М. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2014. – № 5. – С. 58-66.
4. Михайловский В.Я., Иванов А.М., Червинский К.А. Пути воздействия ингибиторов на процесс превращения бикарбоната кальция в карбонат // Журн. прикл. Химии. – 1980. – 53. – № 3. – С. 481-484.
5. Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов / Под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: 1986. – 80 с.
6. Хабурський Я.М. Протикорозійні властивості екстрактів рослинної сировини в розчині соляної кислоти // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2015. – 51, № 1. – С. 116-121.