

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ НОВОГО ИНГИБИТОРА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ВОДОБОРОТНЫХ СИСТЕМ ОХЛАЖДЕНИЯ ОТ НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ И КОРРОЗИИ

Е. В. Рудковская

Преподаватель*

E-mail: ruda_lena@mail.ru

Ю. А. Омельчук

Кандидат химических наук, доцент*

E-mail: julja.omelchuk@rambler.ru

Н. Д. Гомеля

Доктор технических наук, профессор,

заведующий кафедрой

Кафедра Экологии и технологии

растительных полимеров

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

пр. Победы 37, г. Киев, Украина, 03056

*Кафедра Радиационной и экологической безопасности

Севастопольский национальный университет

ядерной энергии и промышленности

ул. Курчатова, 7, г. Севастополь, Украина, 99033

Не дивлячись на безліч досліджень і публікацій по розробці ефективних стабілізаторів накипоутворення та інгібіторів корозії, дана проблема не втратила своєї актуальності. Створення високоефективних інгібіторів накипоутворення та корозії і обробка ними води дозволить забезпечити ефективну роботу теплоенергетичного устаткування. Було встановлено, що ДМСФН являється перспективним інгібітором для захисту теплообмінного устаткування

Ключові слова: інгібітори корозії, швидкість корозії, стабілізатори накипоутворення, стабілізаційний ефект, протинакипний ефект

Несмотря на множество исследований и публикаций по разработке эффективных стабилизаторов накипеобразования и ингибиторов коррозии, данная проблема не потеряла актуальности. Создание высокоэффективных ингибиторов накипеобразования и коррозии и обработка ими воды позволит обеспечить эффективную работу теплоэнергетического оборудования. Было установлено, что ДМСФН является перспективным ингибитором для защиты теплообменного оборудования

Ключевые слова: ингибиторы коррозии, скорость коррозии, стабилизаторы накипеобразования, стабилизационный эффект, противонакипный эффект

1. Введение

Вода является хорошим теплоносителем, но несмотря на прекрасные теплофизические свойства, низкую стоимость, негорючесть, экологическую и токсикологическую безопасность воды, ее эксплуатация связана с рядом проблем, к числу которых относятся: высокая коррозионная активность по отношению к металлам, склонность к накипеобразованию.

Для повышения стабильности воды по отношению к осадкоотложениям можно использовать ингибиторы накипеобразования, а для радикального решения проблемы можно использовать умягченную воду. При низких концентрациях кальция и магния накипеобразование не происходит. Решить таким путем проблему коррозии металлов невозможно, потому что умягченная вода часто является более коррозионноагрессивной, чем жесткая.

Очень важной, наряду с проблемой накипеобразования, является проблема защиты металлов от коррозии в водной среде. При этом необходимо защищать

от коррозии, как коммуникации и оборудование в системах охлаждения, так и в энергетических системах, где используется умягченная или обессоленная вода нагретая до высоких температур.

Поэтому важным аспектом при создании ингибиторов накипеобразования является оценка влияния разработанных добавок на процессы коррозии.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

В циркуляционных системах охлаждения металлические конструкции подвергаются коррозионному разрушению, что приводит к быстрому изнашиванию трубопроводов, теплообменного оборудования. Эффективность работы систем водоснабжения прямо пропорционально зависит от эффективности подобранных ингибиторов коррозии и накипеобразования [1].

Наиболее хорошо изученными и наиболее широко используемыми для противонакипной и противокорро-

зионной обработки воды являются оксиэтилендифосфоновая кислота, нитрилотриметилфосфоновая кислота и их производные [2-4].

Эти кислоты являются комплексонами и чаще всего их используют в качестве исходных веществ для получения ингибиторов [5]. Большинство ингибиторов на их основе имеют нейтральную или слабощелочную реакцию, это в свою очередь не приводит к возможному усилению коррозии теплоэнергетического оборудования [6-7].

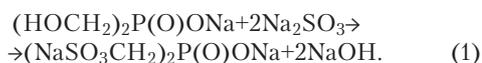
При этом и фосфоновые кислоты и композиции на их основе являются дорогими реагентами, что существенно увеличивает затраты предприятий на стабилизационную обработку воды, особенно, если учитывать значительные объемы воды, которые подвергаются обработке. Из-за низкой стабильности растворов композиций содержащих ионы цинка и фосфоновые кислоты сложно получить ингибиторы с высокой эффективностью защиты металлов от коррозии [8-9].

Высокая стоимость стабилизаторов является серьезным препятствием к их применению, если учитывать, насколько значительные объемы воды используются в системах охлаждения. Поэтому, целью данной работы было разработать эффективный и доступный ингибитор накипеобразования и коррозии металлов для ресурсосберегающих водооборотных систем охлаждения.

3. Методы и результаты исследований

В данной работе в качестве рабочей среды использовали севастопольскую водопроводную воду с жесткостью до 8,5 мг-экв/дм³ и щелочностью до 7÷8 мг-экв/дм³. Как ингибиторы накипеобразования использовали оксиэтилендифосфоновую кислоту (ОЭДФК), диметиленсульфонатфосфинат натрия (ДМСФН).

Диметиленсульфонатфосфинат натрия (ДМСФН) получали при взаимодействии натриевой соли диметилфосфиновой кислоты с сульфитом натрия:



Выход продукта (ДМСФН) составляет 81%.

Для проведения исследований по оценке эффективности накипеобразования использовали термостат. Температура поддерживалась на уровне 60⁰С и при упаривании 40⁰С. Пробы воды в объеме 100см³ и пробы воды, обработанные стабилизаторами, помещали в термостат при заданных температурах, в случае упаривания выдерживали пока они не упаривались на 30-50%. Ингибиторы накипеобразования использовались в дозах от 2 до 50 мг/дм³. После охлаждения пробы фильтровали и определяли остаточную жесткость воды.

Стабилизационный эффект рассчитывали по формуле [10]:

$$CЭ = \left(1 - \frac{\Delta J_i}{\Delta J}\right) \cdot 100\%; \quad (2)$$

$$\Delta J_i = J - J_i;$$

$$\Delta J = J - J_0,$$

где СЭ - стабилизационный эффект, %;

ΔJ - снижение жесткости в холостом опыте, мг-экв/дм³;

ΔJ_i - снижение жесткости в опыте с ингибитором накипеобразования;

J - жесткость исходной воды, мг-экв/дм³;

J_0 - остаточная жесткость в холостой пробе, мг-экв/дм³;

J_i - остаточная жесткость в пробе со стабилизатором, мг-экв/дм³.

Противонакипный эффект (ПЭ) рассчитывали по формуле:

$$ПЭ = \frac{J_i}{J} \cdot 100\%. \quad (3)$$

В случае, когда вода упаривается, рассчитывается коэффициент упаривания как отношение начального объема (V_n) пробы к остаточному объему пробы ($V_{ост}$):

$$K_y = \frac{V_{нач}}{V_{ост}}. \quad (4)$$

В данной работе начальную жесткость, остаточную жесткость в холостом опыте (J_0) и опытах с ингибиторами (J_i), определяем при анализе, а для расчета СЭ и ПЭ использовали рассчитанную теоретически начальную жесткость J_T :

$$J_T = J \cdot K_y. \quad (5)$$

Тогда:

$$CЭ = \left(1 - \frac{J_T - J_i}{J_T - J_{ост}}\right) \cdot 100\% = \left(1 - \frac{\Delta J_i}{\Delta J}\right) \cdot 100\% \quad (6)$$

$$ПЭ = \frac{J_i}{J_T} \cdot 100\%. \quad (7)$$

Оценку эффективности синтезированных веществ как ингибиторов коррозии проводили в статических условиях при температуре 18⁰С. Продолжительность испытаний 168 часов.

Скорость коррозии определяли массометрическим методом. Концентрации ингибиторов составляли 2÷10 мг/дм³, результаты испытаний получали усреднением данных из четырех параллельных опытов.

Массометрическое измерение проводили следующим образом: для испытаний готовились образцы в виде прямоугольных пластин разных размеров. Перед испытаниями образцы шлифовались вручную, затем полировались механически тонким абразивным материалом до полного удаления неровностей, остающихся от шлифования, маркировали. Обезжиривание проводили этиловым спиртом, затем взвешивали на аналитических весах с точностью ±0,0001 г. После завершения испытаний с металла очищали продукты коррозии, пластины промывали, высушивали и снова взвешивали. Образцы изготавливали из углеродистой стали марки Ст3, латуни Л2 и меди М2, являющихся неотъемлемой частью конструкционных материалов технологического оборудования водооборотных циклов предприятий. Скорость коррозии определяли массометрическим методом исходя из следующего выражения:

$$V = \frac{\Delta m}{T \cdot S}, \quad (8)$$

$$V' = \frac{(m_n - m_k) \cdot 8,76}{S \tau_{\text{ме}}}, \quad (9)$$

где V – скорость коррозии, $\left[\frac{\text{г} \cdot \text{м}^2}{\text{час}} \right]$;
 V' – скорость коррозии, $\left[\frac{\text{мм}}{\text{год}} \right]$;

m_n – первоначальная масса образца, г;
 m_k – масса образца после испытаний, г;
 S – поверхность образца, м^2 ;
 τ – длительность испытаний, ч;
 $\rho_{\text{ме}}$ – плотность металла, $\text{г}/\text{см}^3$.

Коэффициент торможения рассчитывали по формуле:

$$j = \frac{V_x}{V_n}, \quad (10)$$

где j – коэффициент торможения;
 V_x – скорость коррозии металла в холостой пробе, $\text{мм}/\text{год}$;
 V_n – скорость коррозии металла в воде с ингибитором, $\text{мм}/\text{год}$.

Степень защиты определяли по формуле:

$$Z = \left(1 - \frac{1}{j} \right) \cdot 100, \%, \quad (11)$$

где j – коэффициент торможения;
 Z – степень защиты, %

Как показали исследования (табл. 1), диметилсульфонатфосфината натрия (ДМСФН) ничем не

уступает по эффективности известной фосфоновой кислоте – ОЭДФК.

Таблица 1

Оценка эффективности ингибиторов на основе фосфоновой и фосфиновой кислот при стабилизации водопроводной воды при 60°C (t=6 часов)

Ингибитор	Доза мг/дм ³	Ж _{нач.} мгЭКВ/дм ³	Ж _{кон.} мгЭКВ/дм ³	ΔЖ мгЭКВ/дм ³	СЭ, %	ПЭ, %
ОЭДФК	0	7,7	6,00	1,7	—	—
	2	7,7	7,70	0,0	100,0	100,0
	3	7,7	7,70	0,0	100,0	100,0
	5	7,7	7,70	0,0	100,0	100,0
	20	7,7	7,50	0,2	88,2	97,4
	50	7,7	6,80	0,9	47,1	88,3
ДМСФН	0	7,7	6,00	1,7	—	—
	2	7,7	7,60	0,1	94,1	98,7
	3	7,7	7,60	0,1	94,1	98,7
	5	7,7	7,60	0,1	94,1	98,7
	10	7,7	7,40	0,3	82,4	96,1
	20	7,7	7,20	0,5	70,6	93,5
	50	7,7	6,20	1,5	11,8	80,5

Несмотря на то, что в холостом опыте снижение жесткости достигло только 1,7 мгЭКВ/дм³, что затрудняет определить влияние ингибиторов на процесс осадкоотложения, высокая эффективность ОЭДФК и комплексона ДМСФН была заметна.

Следует отметить, что эффективность ДМСФН, как ингибитора накипеобразования не зависит от дозы. Поэтому его целесообразно использовать в концентрациях ~2мг/дм³.

Как видно из табл. 2, ДМСФН эффективен как ингибитор накипеобразования при различных коэффициентах упаривания от 1,5 до 2,5.

Таблица 2

Оценка эффективности ДМСФН по стабилизации водопроводной воды при её упаривании при 40°C

Доза мг/ дм ³	С _{Ca} мгЭКВ/дм ³	С _{Mg} мгЭКВ/дм ³	Ку	Жт, мгЭКВ/дм ³	Жі(Жо), мгЭКВ/дм ³	ΔЖі(ΔЖ), мгЭКВ/дм ³	СЭ, %	ПЭ, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	4,0	3,0	1,50	11,40	(7,0)	(4,40)	-	-
1	6,0	4,8	1,50	11,40	10,8	0,60	86,36	94,74
2	7,5	3,3	1,50	11,02	10,8	0,22	95,00	98,00
5	8,0	3,0	1,50	11,17	11,0	0,17	96,14	98,45
10	8,3	3,0	1,50	11,32	11,3	0,02	99,54	99,83
0	5,0	3	1,75	13,30	(8,0)	(5,30)	-	-
1	11,0	2	1,75	13,53	13,0	0,53	90,00	96,09
2	11,0	2	1,75	13,30	13,0	0,30	94,34	97,75
5	11,4	2	1,75	13,53	13,4	0,13	97,55	99,04
10	11,5	2	1,75	13,53	13,5	0,03	99,40	99,78
0	6	4	2,00	16,32	(10,0)	(6,32)	-	-
1	11	3	2,00	14,59	14,0	0,59	90,66	95,96
2	10	5	2,00	15,20	15,0	0,20	96,80	98,68
5	10	4	2,00	14,06	14,0	0,06	99,05	99,57
10	11,2	4	2,00	15,20	15,2	0,00	100,0	100,0
0	6,0	3	2,50	18,46	(9,00)	(9,46)	-	-
1	13,3	3	2,50	19,00	11,6	2,40	74,60	61,05
2	15,0	3	2,50	19,99	18,00	1,99	78,96	90,05
5	13,0	6	2,50	17,40	16,00	1,40	85,20	91,95
10	10,0	6	2,50	16,87	16,00	0,87	90,80	94,84

Так при коэффициенте упаривания 2,5 стабилизационный эффект достигал 90,80% при дозе 10 мг-экв/дм³.

Важно, чтобы ингибиторы защищали теплоэнергетическое оборудование не только от отложений минеральных солей (накипи), но и от коррозии. Поэтому, было интересно оценить синтезированный ДМСФН как ингибитор коррозии металлов.

Как видно из нижеприведенных данных ДМСФН был эффективен ингибитором коррозии для всех исследуемых металлов, при этом в композиции с цинком эффективность его увеличивается.

Таблица 3

Оценка влияния ДМСФН на скорость коррозии стали Ст3, меди М2, латуни Л2 в севастопольской водопроводной воде при температуре 18⁰С, время 168 часов

Ингибитор	Доза, мг/дм ³	V, г·м ² /час	V', мм/год	j	Z, %
1	2	3	4	5	6
Сталь 3 (Ст3)					
ДМСФН	0,0	0,0390	0,0435	-	-
	1,0	0,0338	0,0436	1,00	0,0
	2,0	0,0255	0,0329	1,32	24,2
	5,0	0,0102	0,0132	3,28	69,5
	10,0	0,0086	0,0111	3,93	74,6
ДМСФН;Zn ²⁺	1,0;2,0	0,0110	0,0141	3,08	67,5
	2,0;2,0	0,0061	0,0079	5,51	81,9
	5,0;2,0	0,0053	0,0068	6,40	84,4
	10,0;2,0	0,0020	0,0026	16,54	94,0
Латунь (Л2)					
ДМСФН	0,0	0,0066	0,0068	-	-
	1,0	0,0037	0,0039	1,76	43,3
	2,0	0,0033	0,0035	1,94	48,5
	5,0	0,0031	0,0033	2,08	51,8
	10,0	0,0030	0,0031	2,17	53,9
ДМСФН;Zn ²⁺	1,0;2,0	0,0054	0,0056	1,21	17,3
	2,0;2,0	0,0019	0,0019	3,42	70,7
	5,0;2,0	0,0018	0,0018	3,63	72,4
	10,0;2,0	0,0013	0,0014	4,79	79,1
Медь (М2)					
ДМСФН	0,0	0,0053	0,0052	-	-
	1,0	0,0034	0,0033	1,57	36,3
	2,0	0,0030	0,0029	1,75	42,8
	5,0	0,0026	0,0025	2,05	51,2
	10,0	0,0021	0,0020	2,60	61,5
ДМСФН;Zn ²⁺	1,0;2,0	0,0023	0,0022	2,30	56,2
	2,0;2,0	0,0021	0,0020	2,60	61,5
	5,0;2,0	0,0011	0,0010	5,20	80,8
	10,0;2,0	0,0006	0,0006	8,67	88,5

Так, для стали Ст3 при дозе ДМСФН–10 мг/дм³ и цинка Zn²⁺ – 2 мг/дм³ степень защиты составляет – 94%.

4. Выводы

Показано, что ДМСФН является высокоэффективным ингибитором накипеобразования в водопроводной воде при упаривании воды (Ку=1,5÷2,5) при 40 ⁰С. При дозе 2 мг/дм³ (Ку=2,5) стабилизационный эффект достигал 90,80%.

Установлено, что ДМСФН является эффективным ингибитором для защиты от коррозии стали Ст3, меди М2, латуни Л2. Степень защиты для стали Ст3 данного ингибитора в композиции с цинком (Zn²⁺) при дозе 10; 2 мг/дм³ составляет 94%.

Литература

1. Антропов, Л.И. Ингибиторы коррозии металлов [Текст] / Л.И. Антропов, Е.Н. Макушин, В.Ф.Панасенко -Киев:Техника.-1981.- 66с.
2. Запольский, А. К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод [Текст] / А. К. Запольский, Н. А. Мішкова-Кліменко, І. М. Астрелін та ін.-К.:Лібра, 2000.-552 с.
3. Goeldner, R.W. Scale control inhibitor performance at 100⁰C under boiling conditions [Текст] / R.W. Goeldner // WSIA J. -1983. №2.-P.33-39.
4. Емков, А.А. Методы борьбы с отложениями неорганических солей в оборудовании подготовки нефти [Текст] / А.А. Емков. – М.:ВНИИОЭНГ, 1988. – 50 с.
5. Дятлова, Н.М., Комплексоны и комплексонаты металлов: учеб. [Текст] / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. - Москва: Химия, 1988. – 554 с.
6. Kuznetsov, Yuriy I. Organic inhibitors of corrosion of metals [Текст] / Yu.I. Kuznetsov. –New York and London:1996.-149 p.
7. Kuznetsov, Yuriy I. Organic inhibitors of corrosion of metals: Plenum Press [Текст] / Yu.I. Kuznetsov. –New York and London: 1996.-P.225-246.
8. Gonzales, Y. Synergetics effect between zinc salt and phosphonic acid for corrosion inhibition of a carbon steel [Текст] / Y. Gonzales, M. Lafont, N.Pebere, F.Moran // J. Appl.Electrochem.-1996.-26, №12.-P.1259-1265.
9. Rajendran, S. Corrosion inhibition by phenyl phosphonate and Zn²⁺ [Текст] / S. Rajendran, B.Apparao, N.Palaniswamy // Anti-Corros. Meth. And Mater. -1998.-45, №3.- P. 158- 161.
10. Гомеля, Н.Д. Разработка ингибиторов отложения осадков для обеспечения ресурсосбережения в системах водопотребления [Текст] / Н.Д. Гомеля, Ю.В. Носачева // Экотехнологии и ресурсосбережение. - 2004, № 5. - С. 29 - 32.