

Зиновій ЗНАК, Ольга ЗІНЬ

КОРОЗИЙНА АГРЕСИВНІСТЬ РІДКИХ ВІДХОДІВ ХЛОРОНОГО ТА ОЛЕФІНОВОГО ВИРОБНИЦТВА

*Національний університет „Львівська політехніка”
вул. С. Бандери 12, м. Львів, 7900. E-mail: zin@point.lviv.ua*

Zynoviy ZNAK, Olga ZIN

CORROSION AGGRESSIVENESS OF LIQUID WASTES FROM CHLORINE AND OLEFIN PRODUCTION

*National University “Lviv Polytechnic”
Department of Chemistry and Technology of Inorganic Compounds
12, Bandera Str., Lviv, 79000, Ukraine. E-mail: zin@point.lviv.ua*

ABSTRACT

Corrosion aggressiveness of olefin and sodium hypochlorite containing industrial wastewaters was studied. Basic information on composition of the generated wastewaters was presented. The rates of corrosion reaction of carbon steel in the the solutions were established by use of potentiodynamic polarization method. It was revealed that hypochlorite wastewater increase corrosion of carbon steel in comparison with tap water. Combining of hypochlorite and olefin wastewaters results in oxidation of organic compounds and reduction of the solution aggressiveness. Ultrasonic radiation accelerates olefin/hypochlorite interaction and decreases corrosion of steel equipment of drain system.

KEY WORDS: *waste waters, ultrasonic treatment, corrosion aggressiveness, potentiodynamic polarization.*

ВСТУП

ВАТ “Карпатнафтохім” належить до підприємств, які випускають широкий асортимент продуктів хімічного синтезу, використовуючи у виробництві технологічні процеси, що ґрунтуються на принципово різних фізико-хімічних засадах. Зокрема, на вказаному підприємстві функціонують електрохімічне виробництво хлору і каустичної соди (ХІК) та виробництво сполук олефінового ряду. На кожному з них утворюються стічні води, забруднені, відповідно, сполуками неорганічної та органічної природи. Так у цеху ХІК утворюються стічні води з рН 10...14, що містять до 40 г/дм³ натрію гіпохлориту. Їх добовий вихід становить приблизно 200 м³ [1]. Гіпохлоритні стоки володіють сильними окисними властивостями (редокс потенціал системи ОСІ/СІ дорівнює 1,49 В), тому скидати їх на очисні споруди підприємства без попередньої нейтралізації не можна. Органовмісні стоки олефінового заводу характеризуються хімічним споживанням кисню (ХСК) порядку 3500 мг/дм³, біохімічним споживанням кисню (БСК) – 1600 мг/дм³, рН становить 6,5...8,5. Вони містять до 200 мг/дм³ завислих речовин і близько 100 мг/дм³ амонійного азоту. Об’ємний вихід цих стоків на підприємстві сягає 5900 м³ на добу [1]. Раніше встановлено технологічну можливість взаємного знешкодження гіпохлоритних та олефінових стоків і пришвидшення цього процесу дією ультразвукового поля [2].

Враховуючи, що натрію гіпохлорит є сильним корозійним агентом по відношенню до вуглецевих сталей [3], з яких виготовляють комунікації та конструкції очисних систем, мета даної роботи – оцінити агресивність гіпохлоритвмісних стічних вод до та після взаємодії з органовмісними стічними водами.

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

У дослідженнях використовували імітовані стічні води ВАТ „Карпатнафтохім”: розчин натрію гіпохлориту з концентрацією 0,2 г/дм³ та воду зі вмістом гексану 5 мл/дм³. Дослідження

проводили у розчині натрію гіпохлориту та його сумішах з розчином гексану у рівних об'ємних співвідношеннях. Суміші додатково піддавали ультразвуковій обробці з частотою 22 кГц на установці УЗДН-А впродовж 1 хв. Як контрольне середовище використовували водогінну воду.

Корозійну агресивність гіпохлоритвмісного та органічнвмісного розчинів вивчали по відношенню до вуглецевої сталі Ст 3, знімаючи потенціал її вільної корозії та одержуючи її потенціодинамічні поляризаційні криві після 3 год. експозиції. У роботі використовували потенціостат Gill AC, комутований з комп'ютером, насичений хлоридсрібний електрод порівняння та платиновий як допоміжний. Швидкість розгортки потенціалу становила 2 мВ/с. Площа робочої поверхні зразка – 1 см².

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Вимірювали потенціал вільної корозії вуглецевої сталі E_{cor} по відношенню до насиченого хлоридсрібного електрода порівняння (рис. 1).

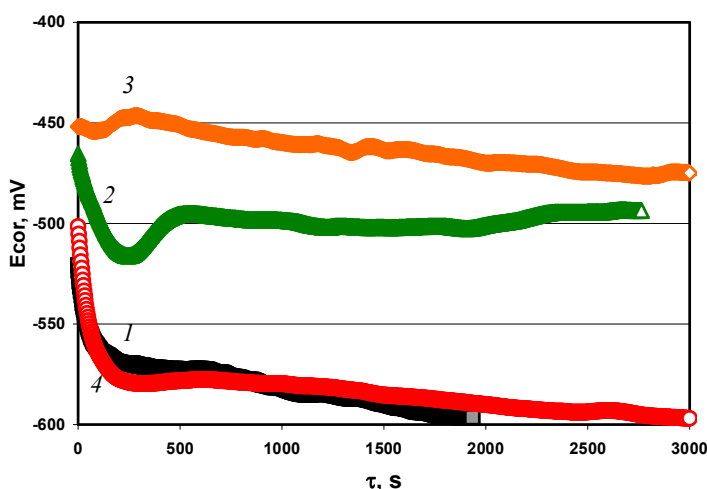


Рис. 1. Залежність потенціалу корозії вуглецевої сталі від часу витримки в середовищі:

1 – водогінна вода; 2 – водогінна вода з додаванням 0,2 г/л гіпохлориту;

3 – вода з 5 мл/л гексану та 0,2 г/л гіпохлориту;

4 – з 5 мл/л гексану та 0,2 г/л гіпохлориту з наступною ультразвуковою обробкою упродовж 1 хв.

Fig. 1. Potential dependence of corrosion of carbon steel in solution of:

1 – tap water; 2 – tap water with addition of 0,2 g/l hypochlorite;

3 – water with 5 ml/L hexane and 0,2 g/l hypochlorite;

4 – water with 5 ml/l hexane and 0,2 g/l hypochlorite under ultrasound treatment during 1 minute.

У водогінній воді після 0,5 год експозиції E_{cor} сталі виходить на рівень -600 мВ і далі коливається навколо цього значення. За присутності у воді одного лише гіпохлориту спостерігається зростання потенціалу корозії сталі до -500 мВ, що може вказувати на певне часткове пасивування поверхні металу внаслідок її взаємодії з гідроксил-радикалами, які утворюються при розпаді NaClO. У воді, яка містить гіпохлорит з імітатом води з гексаном, потенціал сталі позитивніший і досягає -475 мВ. Можливо, що тут має місце адсорбція органічних речовин на поверхні металу та її пасивування – окиснення залишковими гідроксил-радикалами. Ультразвукова обробка суміші розчинів гіпохлориту та гексану зсуває потенціал корозії сталі до значень, характерних для чистої водогінної води, ймовірно, внаслідок зменшення у розчині кількості гідроксил-радикалів.

Швидкість та глибину корозійних процесів описують поляризаційні залежності вуглецевої сталі у досліджуваних середовищах (рис. 2).

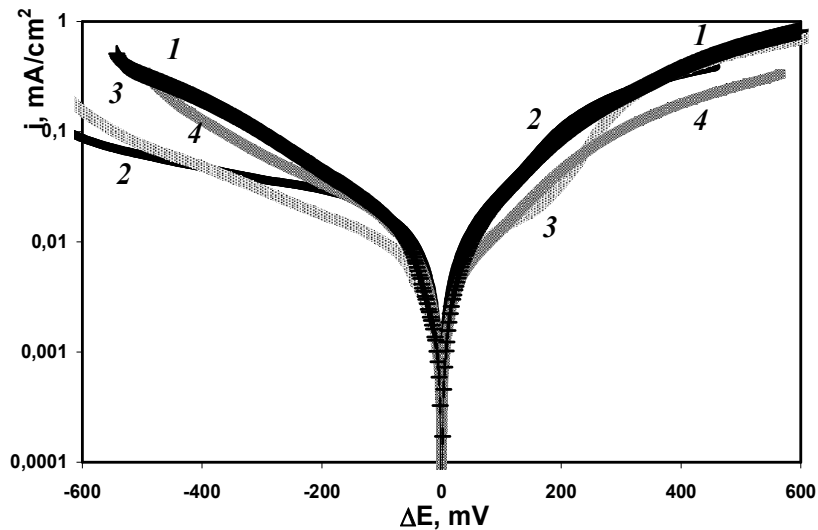


Рис. 2. Поляризаційні криві сталі в розчинах:
 1 – водогінна вода; 2 – водогінна вода з додаванням 0,2 г/л гіпохлориту;
 3 – вода з 5 мл/л гексану та 0,2 г/л гіпохлориту;
 4 – з 5 мл/л гексану та 0,2 г/л гіпохлориту з наступною ультразвуковою обробкою упродовж 1 хв.

Fig. 2. Polarization curves of carbon steel in solution of:
 1 – tap water; 2 – tap water with addition of 0,2 g/l hypochlorite;
 3 – water with 5 ml/l hexane and 0,2 g/l hypochlorite;
 4 – water with 5 ml/l hexane and 0,2 g/L hypochlorite under ultrasound treatment during 1 minute.

Для поляризаційної кривої вуглецевої сталі у водогінній воді (рис. 2, крива 1) характерний катодний контроль. Пологий характер анодної кривої вказує на незначну утрудненість анодного процесу. Потенціал корозії E_{corr} у цьому випадку близький до потенціалу анода. Оскільки дана сталь перебуває в контакт з атмосферою та у водних розчинах, корозія протікає з кисневою деполяризацією.

Поляризаційна крива в розчині води з натрію гіпохлоритом (рис. 2, крива 2) показує незначний спад катодної та анодної реакцій, проте, як і у звичайній водогінній воді, корозія протікає за катодним контролем. Після додавання гіпохлориту до імітату з гексаном (крива 3) спостерігається деяка пасивація анодної реакції, а при дії ультразвукового випромінювання на цю суміш, анодні струми зменшені і катодні струми зросли до рівня чистої води (крива 4).

ВИСНОВКИ

1. Гіпохлоритні стоки ВАТ „Карпатнафтохім” за відносно низьких концентрацій натрію гіпохлориту є більш корозивними, ніж водогінна вода.
2. Додавання до гіпохлоритних стоків імітанту органічних стічних вод знижує швидкість анодної та катодної реакцій корозії вуглецевої сталі.
3. Обробка ультразвуком суміші гіпохлоритних та органічних стоків додатково зменшує її корозійність. При цьому спостерігається сповільнення швидкості анодної реакції вуглецевої сталі та деяке полегшення катодної деполяризацію металу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Знак З.О., Гнатишин Н.М. Енергоресурсозберігаюча технологія очищення стічних вод на ВАТ „Карпатнафтохім” // Збірник матеріалів Третьої науково-практичної конференції. – Одеса: ОНАХТ, 2012. – 192 с.
2. Гнатишин Н.М., Знак З.О., Срібний В.М., Зінь О.І. Дослідження процесу окиснення органічних сполук у стічних водах олефінового заводу ВАТ „Карпатнафтохім” розчинами натрію гіпохлориту // 13^а Міжнародна науково-практична конференція „Ресурси природних вод Карпатського регіону”: Збірник матеріалів 13^ї міжнародної науково-практичної конференції. – Львів, 2014. – С. 58-60.
3. Малахов А.И., Тютина К.М., Цупак Т.Е. Коррозия и основы гальваностегии / 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1987. – 208 с.