

УДК 620.197

## ЗНИЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ АГРЕСИВНОСТІ РІДКИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА ХЛОРУ ТА КАУСТИЧНОЇ СОДИ

З. О. ЗНАК, О. І. ЗІНЬ

*Національний університет "Львівська політехніка"*

На прикладі розчинів-імітатів досліджено агресивність гіпохлоритовмісних стічних вод до та після взаємодії з органічними стічними водами. Встановлено, що за низьких концентрацій вони корозійно агресивніші, ніж водогінна вода. З додаванням імітату органічними стічними водами їх агресивність знижується до рівня водопровідної води, імовірно, через нейтралізацію гіпохлориту та утворення продуктів окиснення органічних сполук з адсорбційними властивостями. Для посилення взаємодії гіпохлориту з органічною сполукою та пришвидшеного падіння агресивності гіпохлоритних стоків доцільно інтенсифікувати реакції окиснення, застосовуючи каталізатори та ультразвукову обробку.

**Ключові слова:** *корозійна агресивність, гіпохлорит натрію, гексан, сталь, потенціал корозії, електрохімічна імпедансна спектроскопія.*

ВАТ "Карпатнафтохім" – це комплекс підприємств з широким асортиментом продуктів хімічного синтезу, виробництво яких ґрунтується на принципово різних фізико-хімічних засадах. Зокрема, тут отримують хлор і каустичну соду електрохімічним методом і виробляють сполуки олефінового ряду крекінгом рідкого вуглеводневого палива. На кожному з виробництв утворюються рідкі відходи і стічні води, забруднені неорганічними та органічними речовинами. Зокрема, під час виготовлення каустичної соди і хлору формуються лужні рідкі відходи з рН 10...12, що містять до 40 g/dm<sup>3</sup> натрію гіпохлориту, який володіє окисними властивостями (редокс-потенціал системи ОСГ/СГ становить 1,49 V); їх добовий обсяг 200 м<sup>3</sup> [1]. Як окисник NaOCl є сильним корозійним агентом для вуглецевих сталей [2], з яких виготовляють комунікації та обладнання очисних систем. Окрім того, через його дезінфікувальну дію, яка спричиняє деградацію природних і штучних екосистем, скидання відповідних рідких відходів у довкілля чи на біологічні очисні споруди без попереднього знешкодження NaOCl неприпустимо.

На суміжному підприємстві з виробництва олефінів утворюються стічні води, які містять різні класи органічних сполук (нижчі алкани та алкени, заміщені та незаміщені ароматичні тощо). Загальний їх вміст, який характеризують за хімічним та біохімічним споживанням кисню, у середньому становить 3500...1600 mg/dm<sup>3</sup>, відповідно. Обсяги цих стічних вод з рН 6,5...8,5 сягають 5900 м<sup>3</sup> на добу [1].

Знешкодити гіпохлоритні та олефінові рідкі відходи і стічні води, а також істотно пришвидшити цей процес можна, використовуючи акустичне ультразвукове випромінювання [3]. Щоб обґрунтовано вибрати місце облаштування дільниці зі знешкодження обох видів відходів (безпосередньо на території підприємства чи на території очисних споруд, які розташовані на віддалі 3 km від вказаних виробництв), спробуємо оцінити агресивний вплив гіпохлоритовмісних рідких відходів на маловуглецеві сталі до та після взаємодії з органічними стічними водами.

**Методична частина.** Корозійну тривкість маловуглецевої сталі Ст3 у гіпохлор- та органічній середовищах вивчали методом електрохімічної імпеданс-

*Контактна особа:* О. І. ЗІНЬ, e-mail: zin@point.lviv.ua

ної спектроскопії [4, 5]. Імпедансні спектри сталевих зразків знімали за потенціалу вільної корозії приладом Gill AC (АСМ Instruments), використовуючи насичений електрод порівняння Ag/AgCl та платиновий допоміжний. Частоту прикладеного струму змінювали в межах від 1 kHz до 0,1 Hz. Амплітуда сигналу 30 mV. Площа робочої поверхні зразків 1,0 cm<sup>2</sup>. Корозивними середовищами слугували водні розчини гіпохлориту натрію (40 mg/dm<sup>3</sup>) та гексану (10 mg/dm<sup>3</sup>). Розчин гексану, який імітував олефінові стоки, отримували, інтенсивно перемішуючи воду з надлишком (щодо максимальної розчинності за кімнатної температури) гексану (кваліфікація "ч") і розділяючи водну та органічну фази. Розчин натрію гіпохлориту із заданою концентрацією одержували, розводячи водою товарний продукт (ТУ У 6-05761620.022-2000). Контрольним корозивним середовищем була водопровідна вода. Тривалість експозиції зразків у вказаних середовищах 3 h.

**Результати та їх обговорення.** За присутності у воді натрію гіпохлориту потенціал корозії сталі зростає до -400...-450 mV, що може вказувати на певне окиснення її поверхні внаслідок взаємодії з гідроксил-радикалами, які утворюються під час розпаду NaClO (рис. 1). З додаванням до води гексану він порівняно з розчином гіпохлориту знижується несуттєво, що, очевидно, пов'язано зі зменшенням провідності водного середовища. У воді, яка містить гіпохлорит разом з гексаном, потенціал сталі стає позитивніший і після 1 h витримування досягає -550 mV. Враховуючи, що у водопровідній воді він зазвичай знаходиться на рівні -600...-650 mV [6], можна припустити, що після додавання гексану корозійна дія гіпохлоритного розчину слабшає.

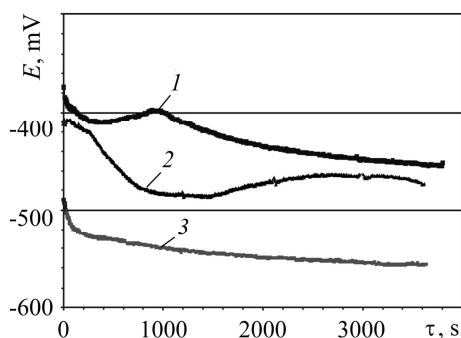


Рис. 1. Fig. 1.

Рис. 1. Залежність потенціалу вільної корозії маловуглецевої сталі від часу витримування у водопровідній воді з додаванням: 1 – 40 mg/dm<sup>3</sup> гіпохлориту; 2 – 10 гексану; 3 – 40 гіпохлориту та 10 mg/dm<sup>3</sup> гексану.

Fig. 1. Free corrosion potential vs. carbon steel in tap water with addition of: 1 – 40 mg/dm<sup>3</sup> hypochlorite; 2 – 10 hexane; 3 – 40 hypochlorite and 10 mg/dm<sup>3</sup> hexane.

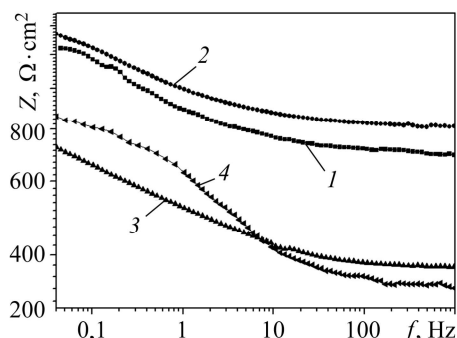


Рис. 2. Fig. 2.

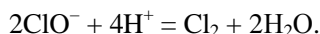
Рис. 2. Імпедансні залежності маловуглецевої сталі після 3 h витримування в: 1 – водопровідній воді; 2 – вода з 10 mg/dm<sup>3</sup> гексану; 3 – вода з 40 mg/dm<sup>3</sup> гіпохлориту; 4 – вода з 10 mg/dm<sup>3</sup> гексану з 40 mg/dm<sup>3</sup> гіпохлориту.

Fig.2. Impedance dependences of carbon steel after 3 h exposure in solutions: 1 – tap water; 2 – water with 10 mg/dm<sup>3</sup> hexane; 3 – water with 40 mg/dm<sup>3</sup> hypochlorite; 4 – water with 10 mg/dm<sup>3</sup> hexane and 40 mg/dm<sup>3</sup> hypochlorite.

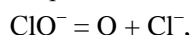
Виявили (рис. 2), що корозійна тривкість маловуглецевої сталі дещо вища в імітаті олефінових стоків, ніж у чистій водопровідній воді, у всьому діапазоні частот прикладеного струму. При цьому зі зменшенням частоти струму від 1 kHz до 0,1 Hz в імітаті олефінових стічних вод вона, порівняно з водопровідною водою, зростає приблизно на 10% за одночасного зменшення модуля імпедансу

сталі в обох середовищах. Цей ефект можна пояснити двома чинникам. По-перше, зниженням електропровідності води за присутності в ній неполярних молекул гексану. По-друге, частковою сорбцією на поверхні зразка металу молекул гексану, який полімолекулярно адсорбується на сталі.

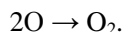
У розчині з  $40 \text{ mg/dm}^3$  натрію гіпохлориту корозія сталі суттєво пришвидшується. Модуль її імпедансу зменшується у 1,5–2 рази проти водопровідної води. Гаур [7] це пояснює впливом вільного хлору. При цьому швидкість корозії сталі зростає прямо пропорційно вмісту у розчині концентрації вільного хлору, який може утворюватись лише у кислому середовищі за сумарною реакцією



Однак стічні води виробництва каустичної соди і хлору є лужним середовищем з рН 10...12, в якому натрію гіпохлорит розкладається за кисневим механізмом. Насамперед утворюється атомарний кисень



який тут порівняно стабільний, молекуляризується



Він також може частково перетворюється на озон:

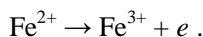
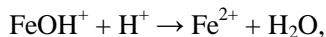
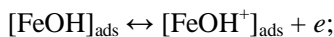


де М – будь-яка молекула середовища, передусім, води.

Через наявність у середовищі натрію гіпохлориту, а також утворення проміжних активних окисників, зокрема атомарного кисню, окиснюється залізо. При цьому зростають густини струму обміну анодної реакції Fe/Fe(OH)<sub>2</sub> та лімітуючого катодної реакції ОСІ/СІ<sup>-</sup>. Відомо [8], що в результаті першої стадії взаємодії заліза з водними розчинами формуються поверхневі гідроксиди



які перетворюються та йонізуються:



Йони заліза (II) і (III) каталізують розклад натрію гіпохлориту [9], через що миттєво збільшується концентрація проміжних сполук-окисників у приповерхневому шарі поблизу поверхні зразка, а отже, пришвидшується корозія. У дослідженому діапазоні частот на кривих Бode відсутня чітка ділянка. Отже, щільний протекторний шар з гідроксидів Fe(OH)<sub>2</sub> та Fe(OH)<sub>3</sub>, які можуть утворюватись у слабколужному середовищі [10], не формується. Таким чином, необхідний додатковий захист від корозії обладнання для збирання та транспортування гіпохлоритних стоків. У водному середовищі, яке містить  $40 \text{ mg/dm}^3$  натрію гіпохлориту і  $10 \text{ mg/dm}^3$  гексану та імітує розчин після змішування рідких відходів виробництва хлору, каустичної соди та олефінів, інтенсивність корозії нижча, ніж у розчині NaClO. Про це свідчить зростання модуля імпедансу на низькочастотній ділянці (до ~6 Hz). Водночас провідність розчину гіпохлорит-гексану дещо зростає, порівняно з гіпохлоритним, на що вказує зниження модуля імпедансу Z за частоти 1 kHz. Можливо, це викликано появою в ньому полярних молекул і продуктів окиснення гексану. Одержані імпедансні залежності моделювали (рис. 3), використовуючи еквівалентне електричне коло та програму EIS Spectrum Analyser [11] (рис. 4).

Встановили (див. таблицю), що опори переносу заряду зразків сталі (фактично корозійна тривкість) у воді та розчині гексану близькі і знаходяться на рівні  $575...600 \Omega\text{-cm}^2$ . Отже, ця органічна сполука – імітат стоків – суттєво не впливає на корозивність водного середовища. Водночас після додавання до водопровідної

води гіпохлориту опір переносу заряду сталі знижується майже вдвічі, що свідчить про підвищення швидкості корозії металу.

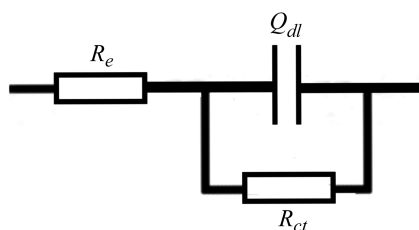


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Електричне еквівалентне коло для зразка сталі у водних розчинах:  
 $R_e$  – опір електроліту;  $R_{ct}$  – опір переносу заряду металу;  
 $Q_{dl}$  – ємність подвійного шару на металі, подана через елемент сталої фази.

Fig. 3. Electric equivalent circuit for a steel sample in aqueous solutions:  
 $R_e$  – electrolyte resistance;  $R_{ct}$  – charge transfer resistance of metal;  
 $Q_{dl}$  – double layer capacitance on the metal represented by constant phase element.

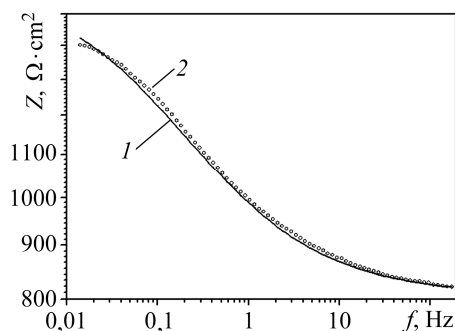


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Результати теоретичного наближення імпедансних спектрів на прикладі залежності 2 (рис. 2) з використанням еквівалентного електричного кола (рис. 3):  
 1 – теоретична крива; 2 – експериментальні дані.

Fig. 4. Results of fitting of the impedance spectra on the example of dependence 2 (Fig. 2) with use of the equivalent circle (Fig. 3): 1 – theoretical curve; 2 – experimental data.

#### Розраховані параметри імпедансних спектрів з використанням еквівалентного електричного кола $R_e(Q_{dl}R_{ct})$ (рис. 3)

Склад розчину	Опір розчину $R_e$ , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Опір переносу заряду $R_{ct}$ , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Ємність подвійного шару $Q_{dl}$ , $\text{cm}^{-2} \cdot \text{F}$
Вода	705,75	575,3	0,001445
Вода + гіпохлорит	353,28	351,9	0,002403
Вода + гексан	807,71	600,8	0,001434
Вода + гіпохлорит + гексан	316,83	545,7	0,000685

За змішування імітату органічних стоків (розчину гексану) та гіпохлориту опір дещо менший, ніж коли присутній лише гіпохлорит. Отже, у водному середовищі збільшується концентрація частинок, які підвищують електропровідність середовища. Ними можуть бути проміжні продукти окиснення гексану натрію гіпохлоритом. Водночас опір переносу заряду маловуглецевої сталі у дифузійному шарі зростає і наближається до значень у водопровідній воді. Це може свідчити про деяку нейтралізацію агресивних продуктів дисоціації гіпохлориту внаслідок його взаємодії з гексаном. Слід зауважити, що ємність подвійного шару  $Q_{dl}$  металу у подвійному розчині найменша, що може свідчити про часткове утворення на поверхні захисного адсорбційного шару на основі полярних органічних молекул – кінцевих продуктів взаємодії гексану та гіпохлориту. Таким чином, змішуючи гіпохлоритні та органічні стоки олефінового виробництва, можна зменшити їх корозійну агресивність. Для скорочення часу повного реагування двох стоків доцільно застосовувати каталітичну або ультразвукову обробки [3].

## ВИСНОВКИ

Гіпохлоритні стоки ВАТ “Карпатнафтохім” за відносно низьких концентрацій натрію гіпохлориту корозійно агресивніші, ніж водогінна вода. З додаванням імітату корозійна агресивність органічних стічних вод знижується до рівня водопровідної води, ймовірно, через відновлення натрію гіпохлориту та утворення продуктів окиснення органічних сполук з адсорбційними властивостями. Послабити корозійну активність гіпохлоритних стічних вод можна, змішуючи їх зі стічними, які містять органічні сполуки, зокрема насичені. Щоб пришвидшити цей процес, доцільно інтенсифікувати взаємодію натрію гіпохлориту з органічними сполуками каталітичними або акустичними (кавітаційне оброблення) методами.

*РЕЗЮМЕ.* На примере растворов-имитантов исследована агрессивность гипохлоритных сточных вод до и после взаимодействия с органосодержащими отходами. Установлено, что при низких концентрациях они более коррозионно агрессивны, чем водопроводная вода. После добавления имитанта органосодержащих сточных вод их коррозионная агрессивность снижается до уровня водопроводной воды, вероятно, вследствие нейтрализации гипохлорита и образования продуктов окисления органических соединений с адсорбционными свойствами. Для усиления взаимодействия гипохлорита с органическим соединением и ускоренного падения агрессивности гипохлоритных стоков целесообразно интенсифицировать реакцию окисления, применяя катализаторы и ультразвуковую обработку.

*SUMMARY.* Corrosion aggressiveness of hypochlorite wastewaters before and after their interaction with the organic wastes was studied with use of model solutions. It was found that at low concentrations of hypochlorite they are more corrosive than tap water. Addition to hypochlorite containing waters of organic wastewater imitant reduces their corrosivity to the level of tap water probably due to the neutralization of the hypochlorite and the formation of organic compounds of oxidation products with specific adsorption properties. It is worth using the different intensification methods, namely catalisators or ultrasonic treatment, to enhance the interaction between hypochlorite and organic compounds for acceleration of the oxidation process.

1. Знак З. О., Гнатишин Н. М. Энергоресурсозберігаюча технологія очищення стічних вод на ВАТ “Карпатнафтохім” // Зб. матеріалів 3-ої наук.-практ. конф. – Одеса: ОНАХТ, 2012. – 192 с.
2. Малахов А. И., Тютина К. М., Цупак Т. Е. Коррозия и основы гальваностегии. – М.: Химия, 1987. – 208 с.
3. Дослідження процесу окиснення органічних сполук у стічних водах олефінового заводу ВАТ “Карпатнафтохім” розчинами натрію гіпохлориту / Н. М. Гнатишин, З. О. Знак, В. М. Срібний, О. І. Зінь // 13-а Міжнар. наук.-практ. конф. “Ресурси природних вод Карпатського регіону”. – Львів, 2014. – С. 58–60.
4. Walter G. W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals // Cor. Sci. – 1986. – 26, № 9. – P. 681–703.
5. Метод импедансной спектроскопии в коррозионных исследованиях: Уч. пос. / С. С. Виноградова, И. О. Исхакова, Р. А. Кайдриков, Б. Л. Журавлев. – Казань: Казанск. нац. иссл. техн. ун-т, 2012. – 96 с.
6. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Metallurgy, 1976. – 472 с.
7. Gaur B. Corrosion of mild steel in hypochlorite solution – An electrochemical and weight-loss study // Indian J. Chem. Techn. – 1994. – Vol. I. – P. 225–229.
8. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., Изд. центр “Академия”, 2001. – 744 с.
9. Tilak B. V. and Chen C. P. Electrolytic Sodium Chlorate Technology: Current Status. Chlor-alkali and Chlorate Technology // MacMullin Memorial Symposium: Proc. of the Symp. (January, 1999) H. S. Burney. The Electrochemical Society. – 1999. – P. 8–39.
10. Калужена С. А., Муратова С. А. Пассивация железа в слабощелочном растворе при различных температурах и гидродинамических условиях // Вестник ВГУ. Сер. химия. – 2004. – № 1. – С. 50–54.
11. EIS Spectrum Analyser – <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/>

Одержано 26.09.2016