

23.10.1969
POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63659

Patent dodatkowy
do patentu _____

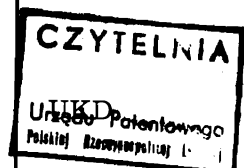
Zgłoszono: 19.VII.1969 (P 134 949)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.IX.1971

Kl. 85 b, 1/30

MKP C 02 b, 1/82



Twórca wynalazku: Jan Mańkowski

Właściciel patentu: Polska Akademia Nauk (Instytut Chemii Fizycznej),
Warszawa (Polska)

Sposób obniżania stężenia soli wytrącających się w warunkach alkalizacji w inhibitowanych wodach przemysłowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób obniżania stężenia soli wytrącających się w warunkach alkalizacji w inhibitowanych wodach przemysłowych.

Spośród inhibitorów korozji metali stosowanych wprawie obojętnych środowiskach wodnych, stosunkowo często stosuje się inhibitory, które można zaliczyć do inhibitorów katodowych typu kryjącego. Przykładem tego typu inhibitorów jest układ złożony z jonów Ca^{2+} i HPO_4^{2-} w neutralnym napowietrzonym roztworze wodnym.

Stosowanie tego typu inhibitorów korozji w pewnych przypadkach może prowadzić do niepożądanego tworzenia w masie środowiska korozyjnego i na powierzchni metalu osadów, pod którymi mogą powstawać wżery korozyjne. W skład tych osadów mogą wchodzić sole stanowiące naturalną twardość wody lub trudno rozpuszczalne związki powstające w wyniku zbyt wysokiego stężenia stosowanych inhibitorów korozji. Niebezpieczeństwo tworzenia osadów jest mniejsze w przypadku układów otwartych z jednorazowym przepływem wody, natomiast jest bardziej wyraźne w przypadku układów zamkniętych, na przykład urządzeń cyrkulacyjnych lub zbiorników, zwłaszcza jeśli te układy nie są zabezpieczone przed parowaniem wody.

Podczas długotrwałej pracy urządzeń wodnych, na przykład układów chłodzenia wodą, straty wody muszą być kompensowane przez okresowe lub

2

ciągle dodawanie świeżej wody, zwanej dalej wodą dodatkową. W przypadku małych urządzeń, gdy straty wskutek parowania, rozbryzgiwania lub przecieków wody są niewielkie, jako wodę dodatkową wprowadza się wodę zdemineralizowaną. Oczywiście w takiej sytuacji na ogół nie ma problemów z niepożądanym tworzeniem się osadów w środowisku wypełniającym urządzenie. Jednak nawet w przypadku stosowania wody destylowanej jako wody dodatkowej pojawia się niebezpieczeństwo powstawania osadów w środowisku korozyjnym, jeśli wybrana metoda inhibicji wymaga obecności jonów takich, jak Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , jak to ma miejsce na przykład w przypadku stosowania inhibitorów polifosforanowych. Polifosforany ulegając stopniowemu rozkładowi przechodzą w ortofosforany, które tworzą z wyżej wymienionymi kationami trudno rozpuszczalne związki. Polifosforany są bardziej skuteczne jako inhibitory w porównaniu z ortofosforanami, dlatego w miarę rozkładu polifosforanów należy stopniowo dodawać do wody nowe porcje polifosforanu, co jednak jest ograniczone ze względu na wypadanie osadów soli fosforanowych.

Znacznie większe niebezpieczeństwo powstawania osadów w przypadku stosowania omawianego typu inhibitorów pojawia się wówczas, gdy jako wodę dodatkową stosuje się wodę zmineralizowaną, a zwłaszcza gdy woda ta mimo dużej mineralizacji nie jest wstępnie uzdatniona. W takiej

sytuacji następuje stopniowy wzrost stężenia soli w wodzie, co z kolei wymaga stosowania wyższych stężeń inhibitora. Jednak dopuszczalne zwiększenie stężenia inhibitorów omawianego tu typu jest ograniczone ze względu na tworzenie się osadów w środowisku korozyjnym.

Sposób wprowadzania inhibitorów przy pomocy wymienników jonowych w przypadku stosowania go w układach zamkniętych, zabezpiecza co prawda przed wzrostem stężenia jonów nie posiadających właściwości inhibicyjnych, ale daje stopniowy wzrost stężenia inhibitora w miarę dodawania zmineralizowanej wody dodatkowej, co znowu grozi tworzeniem osadów w środowisku korozyjnym.

W praktyce jest stosowanych kilka sposobów zmniejszania intensywności tworzenia niepożądanych osadów w przemysłowych układach wodnych, w których jako wodę dodatkową stosuje się wodę zmineralizowaną. Najczęściej stosuje się tzw. odmulanie wody, które polega na okresowej częściowej wymianie wody z instalacji na świeżą wodę dodatkową. Jest to najprostsza metoda, ale w przypadku dużych instalacji wymaga znacznych ilości wody dodatkowej, która bardzo często w naszych warunkach jest materiałem deficytowym. Im wyższa jest mineralizacja wody dodatkowej, tym częstsze musi być odmulanie układów wodnych. Inny sposób zabezpieczenia przed wytrącaniem związków wapniowych w wodach przemysłowych polega na stosowaniu związków utrudniających ten proces przez tworzenie dobrze rozpuszczalnych związków kompleksowych z jonami wapniowymi (np. humusany, wersenian, polifosforany). Ten sposób jednak nie zabezpiecza przed stopniowym wzrostem mineralizacji wody i wynikającym stąd wzrostem zagrożenia korozyjnego. Pewne zmniejszenie wydzielania osadów można uzyskać na drodze obniżenia pH środowiska korozyjnego, z tym jednak zastrzeżeniem, aby nie wywołać korozji kwasowej instalacji.

W niektórych przypadkach znacznie obniża się stężenie inhibitorów omawianego tu typu stosując je łącznie z chromianami, które nie dają trudno rozpuszczalnych związków wapniowych. Jednakże stosowanie inhibitorów chromianowych często jest ograniczone ich toksycznością.

Aby ułatwić stosowanie inhibitorów katodowych typu kryjącego w układach zamkniętych, zasilanych zmineralizowaną wodą dodatkową i aby zabezpieczyć te układy przed nadmiernym wytrącaniem osadów trudno rozpuszczalnych związków, zaistniała konieczność opracowania odpowiedniego sposobu obróbki wód przemysłowych. Cel ten spełnia sposób według wynalazku, według którego wybraną strefę układu wodnego alkalizuje się za pomocą elektrolizy prądem stałym o gęstości nie większej od tej, która powoduje energiczne wydzielanie się wodoru na katodzie, którą umieszcza się w komorze filtracyjnej. Gęstość prądu elek-

trolizy zależy od rodzaju elektrody, zasolenia wody, jej twardości, zawartości rozpuszczonego tlenu oraz od pH i wynosi zwykle nie więcej niż 100 mA/cm².

Alkalizacja strefy przykatodowej jest wynikiem procesu elektrochemicznej redukcji tlenu rozpuszczonego w środowisku korozyjnym, która to redukcja następuje w czasie polaryzacji katody. Wydzielający się osad usuwa się okresowo lub w sposób ciągły z powierzchni elektrody i odprowadza do odstojnika.

Przykładowo, w przypadku inhibitowania wody przy pomocy układu $\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$ w strefie przykatodowej będzie się wytrącał osad fosforanu wapniowego w myśl sumarycznej reakcji: $2\text{HPO}_4^{2-} + 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Gdy stężenie jonów Ca^{2+} i HPO_4^{2-} odpowiednio zmaleje układ polaryzujący wyłącza się. Układ polaryzujący może pracować jako układ typu galwanostatycznego lub potencjostatycznego.

Istnieje praktyczna możliwość regeneracji osadów zebranych z powierzchni elektrody. Na przykład, w przypadku inhibitowania przy pomocy układu $\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$, osad soli wapniowych po rozpuszczeniu w kwasie może być wykorzystany do regeneracji złoża jonitowego, przy pomocy którego składniki inhibitora wprowadza się do środowiska korozyjnego.

Zastosowanie sposobu według wynalazku usuwania nadmiaru soli wytrącających się w warunkach alkalizacji roztworu, jest szczególnie celowe w przypadku wprowadzania składników inhibitora na zasadzie wymiany jonowej między jonami zawartymi w wodzie dodatkowej i jonami inhibitora obsadzonymi na wymiennicach jonowych. W takich warunkach środowisko korozyjne staje się stopniowo rozcieńczonym roztworem odpowiedniego inhibitora, np. CaHPO_4 .

W praktycznych warunkach stosowania wynalazku w zamkniętych układach wodnych włączanie układu polaryzującego jest wymagane tylko w okresie następującym bezpośrednio po wprowadzeniu nowych ilości wody dodatkowej, kiedy jony stanowiące o mineralizacji wody dodatkowej są wymieniane na jony układu inhibitorowego. Stosowanie układu polaryzującego może być zautomatyzowane, przy czym impuls włączający układ polaryzujący może np. pochodzić od konduktometru mierzącego przewodnictwo wody.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób obniżania stężenia soli wytrącających się w warunkach alkalizacji w inhibitowanych wodach przemysłowych, **znamienny tym**, że układ wodny poddaje się alkalizacji w wybranej strefie za pomocą elektrolizy prądem stałym o gęstości nie większej od tej, która powoduje energiczne wydzielanie się wodoru na katodzie, umieszczonej w komorze filtracyjnej.