



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.VII.1969 (P 134 726)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 24.III.1973

Kl. 48d¹,11/00

MKP C23f 11/00

UKD ✓

Twórca wynalazku: Jan Mańkowski

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

Sposób wprowadzania jonowych inhibitorów korozji metali do ciekłych środowisk korozyjnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wprowadzania jonowych inhibitorów korozji metali do ciekłych środowisk korozyjnych.

Sposób wprowadzenia inhibitorów korozji metali do ciekłych środowisk korozyjnych zależy od wstępnego przygotowania materiału stanowiącego inhibitor, typu urządzenia, do którego inhibitor jest wprowadzany oraz od wymaganej dokładności dozowania inhibitora i utrzymywania jego stężenia w środowisku korozyjnym.

Inhibitory korozji przed wprowadzeniem ich do ciekłego środowiska korozyjnego są na ogół wstępnie przygotowywane, bądź to przez użytkownika bądź też przez producenta.

Urządzenia i instalacje, w których występuje ciekłe środowisko korozyjne, mogą stanowić układy zamknięte lub układy otwarte zarówno o stałej jak i o zmiennej wydajności.

Wprowadzenie inhibitorów do układów zamkniętych, na przykład zbiorników lub instalacji cyrkulacyjnych nie przedstawia na ogół większych trudności z wyjątkiem układów pracujących pod ciśnieniem. Zazwyczaj inhibitor wprowadza się w czasie początkowego napełnienia układu. W przypadku częściowej lub całkowitej wymiany medium korozyjnego wraz z nową partią cieczy dodaje się nowe ilości inhibitora przez bezpośrednie rozpuszczanie go w środowisku korozyjnym lub przez grawitacyjny dopływ roztworu inhibitora ze zbiornika bezciśnieniowego bądź też za pomocą pompy.

2

W układach otwartych, dozowanie inhibitorów ma najczęściej charakter ciągły. Efekty post-inhibicyjne nie zostały dotychczas dostatecznie poznane i nie wiadomo też jak długie przerwy w dozowaniu inhibitora nie zmniejsząłyby efektywności stosowanych inhibitorów. Wynika zatem konieczność ciągłego, i o ile to jest możliwe, zautomatyzowanego dozowania inhibitorów. W przypadku otwartych układów przepływowych oprócz grawitacyjnego i ciśnieniowego wprowadzania inhibitorów do środowiska korozyjnego stosuje się również wypłukiwanie inhibitora przez ciecz przepuszczaną przez zasobnik zawierający inhibitor w postaci stałej lub wypłukiwanie inhibitora przez ciecz omywającą stężony roztwór inhibitora. W przypadku instalacji o zmiennej wydajności przepływu, gdzie inhibitor wprowadza się najczęściej za pomocą pompy, wymagana jest skomplikowana aparatura dozująca, zapewniająca proporcjonalność dodawanej ilości inhibitora do ilości przepływającej cieczy korozyjnej. Stosowanie aparatury dozującej wiąże się z wyposażeniem stanowiska dozowania inhibitorów w instalację elektryczną oraz w doprowadzenie sprężonego powietrza w przypadku stosowania pneumatycznych elementów automatyki. W układach o zmiennej wydajności przepływu stosowanie sposobów polegających na wymywaniu inhibitora możliwe jest tylko wówczas, gdy dopuszczalne są znaczne odchylenia od ustalonej dawki inhibitora. Im większe są różnice w chwilowych wydatkach

przepływu, tym mniejsza jest przydatność tych sposobów wprowadzania inhibitorów.

Podczas stosowania inhibitorów o charakterze jonowym bardzo często okazuje się, że czynnikiem wywołującym inhibicję procesów korozyjnych jest tylko jeden składnik jonowy danej substancji, drugi natomiast może nie wywierać żadnego wpływu na inhibicję, lub nawet może przyspieszać korozję.

Celem wynalazku było znalezienie sposobu pobawionego powyższych niedogodności, a zatem sposobu pozwalającego wyeliminować stosowanie dodatkowych skomplikowanych urządzeń dozujących i jednocześnie umożliwiającego wprowadzanie do medium korozyjnego jedynie niezbędnych do inhibicji jonów w odpowiednich ilościach. Cel ten spełnia sposób według wynalazku, według którego jonowe czynniki inhibitujące osadza się wstępnie na wymienniczkach jonowych i przez tak otrzymane złoża jonowe przepuszcza się ciecz korozyjną zawierającą jony. Tak więc za pomocą żywicy anionowymiennej można wprowadzić do roztworu takie jony, jak na przykład: fosforanowe, chromianowe, węglanowe lub krzemianowe. Za pomocą żywicy kationowymiennej można wprowadzić do środowiska takie kationy, jak na przykład: cynkowy, wapniowy, magnezowy lub manganowy. Stosując jednocześnie odpowiednio obsadzone żywice aniono- i kationowymienne można wprowadzić do roztworu korozyjnego dowolną kombinację anionów i kationów inhibitujących korozję. Przykładowo, w przypadku środowiska korozyjnego, w którym zalecane jest stosowanie inhibitorów fosforanowych w postaci fosforanu sodowego lub kwasu ortofosforowego, należy zastosować wymienniczkę anionową, np. Amberlīt 410 i obsadzić go jonami fosforanowymi, one bowiem stanowią czynną formę inhibitora.

Jednakże sposób ten jest ograniczony do inhibitorów będących substancjami zjonizowanymi lub dającymi się przeprowadzić w stan jonowy. Z drugiej strony jest on ograniczony do środowisk korozyjnych zawierających w swoim składzie składniki jonowe.

Należy podkreślić, że podczas wprowadzania inhibitorów według wynalazku usuwane są ze środowiska korozyjnego jony o takim samym znaku, jaki mają jony obsadzone na wymienniczkach jonowym. Ilość jonów usuniętych jest równoważna chemicznie stężeniu wprowadzonego jonu inhibitującego. Pozwala to uniknąć zbytecznego, czasami nawet szkodliwego dodatkowego wzrostu stężenia i przewodnictwa jonowego roztworu. Używając do tego celu odpowiednich żywic jonowymiennych można kierować wymianą jonową. Przykładowo, przy zastosowaniu silnie zasadowych anionitów można wszystkie aniony ze środowiska korozyjnego wymienić na pożądaną anion obsadzony na anionicie, natomiast przy zastosowaniu anionitów słabo zasadowych można wymienić jony chlorkowe i siarczanowe, podczas gdy jony węglanowe i krzemianowe (jako pochodzące od słabych kwasów) zostają w roztworze. W pewnych przypadkach ta

częściowa tylko wymiana może być korzystna, bowiem aniony węglanowe i krzemianowe wykazują w sprzyjających warunkach własności inhibitujące.

Przy wyborze rodzaju jonitu i sposobu jego regeneracji konieczna jest znajomość mechanizmu działania stosowanych inhibitorów, np. w przypadku inhibitora siarczanu cynkowego formą czynną jest jon cynkowy, dlatego do wprowadzenia go do medium korozyjnego należałoby zastosować wymienniczkę kationową.

Wykorzystane złożo wymienniczkowe jonowego można wielokrotnie regenerować przy pomocy stężonego roztworu zawierającego dany jon inhibitujący. Korzystając z nomogramów wiążących czas pracy złoża, w zależności od zasolenia medium korozyjnego i wydatku przepływu, można ściśle określić zdolność wymienną złoża.

Sposób wprowadzania inhibitora do jonowych środowisk korozyjnych według wynalazku obejmuje jednocześnie dozowanie tego inhibitora oparte na zasadzie równoważności chemicznej. Gdy środowisko korozyjne zawiera rozpuszczone elektrolity, dozowanie inhibitora odbywa się na drodze wymiany jonowej między jonami zawartymi na wymienniczkach jonowych. W przypadku względnie stężonego roztworu korozyjnego wymiana jonowa jest równoważna i pełna, w przypadku roztworów rozcieńczonych równoważność wymiany jest zachowana, lecz nie jest ona całkowita. W zależności od składu medium korozyjnego można eksperymentalnie określić efektywny stopień wymiany na przykład jonami chlorkowymi ze środowiska korozyjnego a jonami fosforanowymi wymienniczkę anionitową. Żądany poziom inhibitora uzyskuje się przez skierowanie odpowiedniej zależnej od zasolenia roztworu korozyjnego i założonej dawki inhibitora, części przepływającego roztworu przez zasobnik (kolumna) z wymienniczką jonową obsadzonym jonami inhibitora.

W praktycznej zatem realizacji tego sposobu złożo wymienniczkowe jonowego umieszcza się w zasobniku zainstalowanym na równoległym odgałęzieniu głównego rurociągu cieczy korozyjnej. Część strumienia cieczy korozyjnej przepuszcza się przez tenże zasobnik, w którym na drodze wymiany jonowej jony inhibitujące przechodzą do cieczy korozyjnej i wraz z nią dostają się do rurociągu głównego. System zaworów odcinających zapewnia możliwość okresowej regeneracji złoża jonitowego przy pomocy stężonego roztworu inhibitora.

Przykład. Próby prowadzone na stali gatunku St 2S w strumieniu sieciowej ciepłej wody (temp. 40°C) o wydajności 0,4 l/min. Inhibitujące jony fosforanowe obsadza się uprzednio na wymienniczkach anionowych podczas jego regeneracji 15% kwasem fosforowym. W doświadczeniu tym zastosowano anionit silnie zasadowy Amberlīt 410 wypełniając nim kolumnę o średnicy 30 mm i wysokości 400 mm. Przez tę kolumnę przepuszcza się $\frac{1}{40}$ strumienia wody, która po przejściu przez kolumnę łączy się z głównym strumieniem wody dając efektywne stężenie jonu inhibitującego w 0,2 mg PO_4/l . Efektywność inhibicji ocenia się na podsta-

wie ubytków masy próbek kontrolnych po 24-godzinnej ekspozycji. W wodzie surowej ubytek korozyjny wynosił 240 mg/dcm², w wodzie inhibitowanej tylko 40 mg/dcm².

Tabela

Rodzaj środowiska korozyjnego	Zalecane inhibitory	Jon inhibitujący	Rodzaj jonitu
1	2	3	4
otwarte układy	krzemiany sodowe	krzemianowy	anionit
chłodzenia wodą	fosforany sodowe kwas fosforowy siarczan cynku	fosforanowy cynkowy	kationit
sieć wodociągowa	krzemiany sodowe	krzemianowy	anionit
sieć wody gorącej	fosforany sodowe	fosforanowy	

1	2	3	4
woda morską	fosforany sodowe azotyn sodowy chromian sodowy	fosforanowy azotynowy chromianowy	anionit
układy solankowe			

Przykłady doboru jonu inhibitującego i rodzaju wymieniaacza w zależności od środowiska korozyjnego ilustruje tabela.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wprowadzenia jonowych inhibitorów korozi metali do ciekłych środowisk korozyjnych, **znamienny tym**, że jonowe czynniki inhibitujące obsadza się wstępnie na odpowiednich wymieniaaczach jonowych podczas regeneracji tych wymieniaaczy wodnymi roztworami elektrolitu zawierającego dany jon inhibitujący i przez tak otrzymane złoża jonitowe przepuszcza się ciecz korozyjną zawierającą jony.