

УДК 621.56, 546.17

О возможности использования перманганата калия в качестве ингибитора коррозии стали в водном растворе хлорида кальция

Канд. хим. наук, чл.-кор. МАХ В.В. КИРИЛЛОВ, канд. техн. наук И.В. БАРАНОВ,
канд. техн. наук К.Д. ДОБРЫШИН
СПбГУН и ПТ

For the first time a possibility of use of potassium permanganate as an inhibitor (retarder) of steel corrosion in the aqueous solution medium of sodium chloride used as a cooling medium has been shown. It has been found that the inhibiting effect of permanganate depends on its concentration, alkalinity of the medium and on mass fraction of CaCl_2 in the solution. Varying the ratio of cooling medium constituents it is possible to reduce the corrosion rate almost by 3,5 times. To reduce the costs associated with the use of the inhibitor the economical method of its production has been proposed.

При косвенном охлаждении объектов различного назначения дополнительные затраты на создание промежуточного циркулирующего контура должны компенсироваться за счет использования хладоносителя с оптимальной совокупностью теплофизических и эксплуатационных свойств.

В настоящее время в качестве жидких хладоносителей используются главным образом водные растворы на основе:

- хлоридов натрия, кальция и магния;
- карбонатов щелочных металлов;
- формиатов и ацетатов калия;
- одно- и многоатомных спиртов;
- моноэтилового эфира диэтиленгликоля (этилкарбита).

Многие из этих хладоносителей имеют фирменные названия, например «Нордвэй 60», «Фризиум», «Экофрост 40», «Экосол 65» и т.д. При этом цифра означает температуру кристаллизации, т.е. соответствует минимальной отрицательной температуре, при которой можно использовать хладоноситель.

Хладоносители на основе хлоридов (из них чаще используется хлорид кальция) обладают хорошими теплофизическими свойствами, невысокой вязкостью, они нетоксичны, относительно дешевы, обеспечивают достижение низкой температуры (до -50°C).

Даже по сравнению с хладоносителями нового поколения на основе ацетата калия и этилкарбита давно используемые «рассольные» хладоносители имеют ряд преимуществ. В частности, вязкость 28,5%-ного раствора CaCl_2 в интервале температур от $+20$ до -20°C в 2–4 раза ниже вязкости хладоносителя «Экосол 40». А при -30°C вязкость хладоносителя «Нордвэй 60»

почти в 6 раз (вязкость «Нордвэй 40» в 3,45 раза) превышает вязкость раствора хлорида кальция. И только вязкость хладоносителя «Экофрост 40» сопоставима с вязкостью водного раствора CaCl_2 в интервале температур $-10\ldots-30^\circ\text{C}$.

Сравнение значений коэффициентов теплопроводности вышеупомянутых хладоносителей оказывается также в пользу раствора хлорида кальция. Так, при -30°C «Нордвэй 60», «Экосол 40» и раствор CaCl_2 имеют значения теплопроводности 0,371; 0,440 и 0,493 Вт/(м·К) соответственно [1, 9].

Однако раствору хлорида кальция присущ существенный недостаток – высокая коррозионная активность по отношению к конструкционным материалам (даже нержавеющей стали) холодильного оборудования, что приводит к преждевременному его износу и создает предпосылки для нежелательного контакта хладоносителя с охлаждаемыми пищевыми продуктами.

Основной метод защиты от коррозии при использовании в охлаждающих системах хлоридных растворов – применение ингибиторов [7]. Наиболее часто на практике используют полифосфаты, карбонаты, сахараты, гидроксид калия, нитраты, нитриты.

Анализ литературных данных по ингибиторам коррозии в нейтральных водных растворах солей и других средах показывает, что кроме названных веществ используются соли неорганических кислот, анион которых может быть выражен формулой MO_4^{n-} (M – катион металла, n – заряд аниона). Так, в качестве ингибиторов коррозии нашли применение вольфрамат калия K_2WO_4 , хромат калия K_2CrO_4 , молибдат калия K_2MoO_4 , дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 , сульфат натрия

Na_2SO_4 , фосфат натрия Na_3PO_4 , перхлорат натрия NaClO_4 , перманганат калия KMnO_4 .

Ранее нами был предложен способ получения перманганата из MnO_2 , проводились исследования по изучению его свойств [4, 6]. Поскольку в литературе имеются сведения по использованию перманганата калия в качестве ингибитора коррозии, с одной стороны, и получены, в том числе при нашем участии, данные по химии марганецсодержащих соединений в различных средах, с другой стороны, представлялось целесообразным исследовать возможность более широкого применения перманганата калия в качестве ингибитора коррозии металлов в электролитных системах.

Настоящая работа посвящена изучению коррозионных (по отношению к углеродистой стали Ст.3) и теплофизических свойств растворов хлорида кальция с добавлением перманганата в качестве ингибитора. Рассматривается также возможность получения перманганата из оксида марганца (IV), являющегося побочным продуктом при использовании KMnO_4 в качестве окислителя при очистке газовых выбросов в широком интервале значений pH [8].

В ряде опытов в исследуемый раствор CaCl_2 вводили дигидрофосфат натрия с тем, чтобы сопоставить эффективность действия KMnO_4 по сравнению с часто используемым на практике ингибитором.

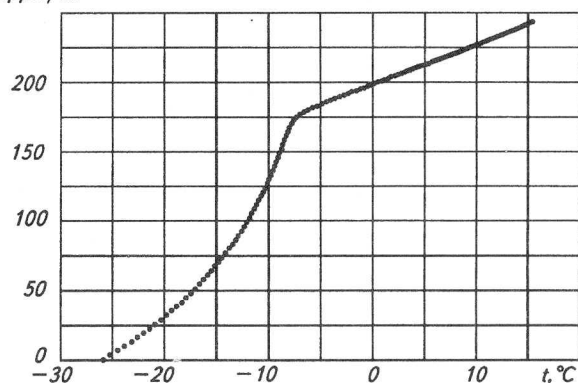
Коррозионная среда – главным образом 13%-ный, а также 30%-ный (по массе) растворы хлорида кальция. Содержание KMnO_4 и Na_2HPO_4 изменяли от 0,5 до 5,0 % и от 0,05 до 0,5 % соответственно по отношению к массе CaCl_2 . Принимая во внимание, что устойчивость водных растворов перманганата калия в значительной степени определяется характером среды, в исследуемые растворы вводили гидроксид калия в количествах, необходимых для создания среды с pH 10, 12 и 14. В качестве контрольного раствора использовали 13%-ный раствор CaCl_2 без ингибитора. Эффективность действия коррозионных добавок выражали с помощью защитного коэффициента γ , который вычисляли по формуле

$$\gamma = \frac{v}{v^1},$$

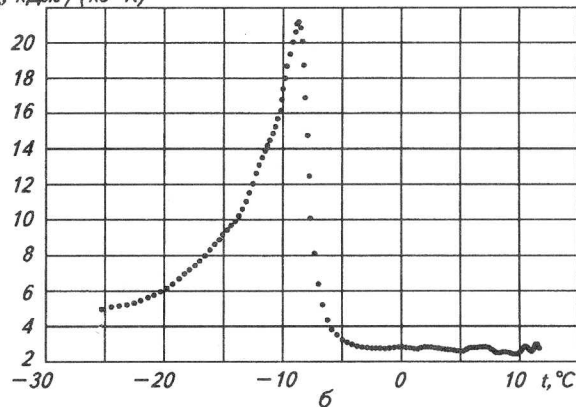
где v и v^1 – скорости коррозии без ингибитора и в присутствии ингибитора соответственно.

Теплофизические характеристики растворов CaCl_2 с вводимыми добавками определяли с помощью автоматизированного микрокалориметра свободного нагрева (охлаждения), предназначенного для исследования кинетики фазовых превращений, энтальпии, эффективной и истинной теплоемкостей, определения криоскопической температуры [2, 3]. Теплофизические свой-

h , кДж/кг



$c_{\text{эф}}$, кДж/(кг·K)



Зависимость энтальпии h (а) и эффективной теплоемкости $c_{\text{эф}}$ раствора № 3 (б) от температуры t

ства исследовали в режиме размораживания. Раствор объемом 3...5 см³ заливали в латунную кювету цилиндрической формы, которую после взвешивания устанавливали в морозильную камеру с температурой -30°C и выдерживали там около 60 мин. Затем кювету с раствором помещали в измерительный блок, который перед началом опыта находился при комнатной температуре. В процессе опыта с помощью электронно-вычислительного блока регистрировали температуру ампулы с раствором с точностью до $0,1^\circ\text{C}$.

На рисунке приведены зависимости энтальпии h (а) и эффективной теплоемкости $c_{\text{эф}}$ раствора № 3 (б) от температуры t (см. таблицу). Максимум $c_{\text{эф}}$ соответствует криоскопической температуре $-8,85^\circ\text{C}$ [удельная теплоемкость c при температуре от 0 до 25°C составляет 2826 Дж/(кг·K)].

Результаты проведенных подобным образом исследований по определению коррозионных и теплофизических свойств растворов хлорида кальция при соответствующих ингибиторных добавках и водородном показателе pH представлены в таблице.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

✓ Впервые показано, что введение перманганата

№ раствора	Массовая доля раствора CaCl_2 , %	Ингибитор	Массовая доля ингибитора, %	pH	$\nu \cdot 10^9$, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	γ	$t_{\text{крист.}}$, °C	$c_{\text{эф}}$, $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$
1	13,0	Контрольный раствор	—	7,5	14,1	—	–8,8	2,84
2	13,0	KMnO_4	0,50	10,0	16,6	0,85	–8,9	2,74
3	13,0	KMnO_4	0,50	12,0	11,0	1,29	–8,8	2,83
4	13,0	KMnO_4	0,50	14,0	4,71	3,46	–9,1	2,02
5	13,0	KMnO_4	1,50	10,0	18,8	0,76	–8,7	2,87
6	13,0	KMnO_4	1,50	12,0	18,0	0,78	–8,5	2,61
7	13,0	KMnO_4	1,50	14,0	11,8	1,20	–9,0	2,96
8*	30,0	KMnO_4	1,50	7,3	18,5	1,40	—	—
9	13,0	KMnO_4	5,00	10,0	23,0	0,61	–9,0	2,57
10	13,0	KMnO_4	5,00	12,0	13,9	1,02	–9,6	2,78
11	13,0	KMnO_4	5,00	14,0	15,8	0,89	–9,4	2,71
12	13,0	NaH_2PO_4	0,50	10,0	18,7	0,76	–9,0	2,68
13	13,0	NaH_2PO_4	0,50	12,0	20,8	0,68	–9,5	2,27
14	13,0	NaH_2PO_4	0,05	10,0	19,6	0,72	–8,9	2,19
15	13,0	NaH_2PO_4	0,05	12,0	19,9	0,71	–9,4	2,57
* Теплофизические свойства раствора № 8 не определяли.								

калия в растворы CaCl_2 , используемые в качестве промежуточного хладоносителя, приводит к снижению скорости коррозии углеродистой стали Ст.3 (растворы № 3, 4, 7, 8).

✓ Ингибирующее действие перманганата зависит от его концентрации, щелочности среды, а также от массовой доли CaCl_2 в растворе: в наибольшей степени (скорость коррозии уменьшается почти в 3,5 раза) оно проявляется при концентрации KMnO_4 0,5 % и pH, равном 14.

✓ Изменяя концентрацию перманганата и щелочность среды, можно подобрать оптимальное соотношение компонентов хладоносителя: при содержании KMnO_4 0,5% и pH, равном 12, скорость коррозии на 23% меньше, чем в растворе хлорида без добавки ($\gamma = 1,29$, раствор № 3). При этом значение удельной теплоемкости смесового раствора хладоносителя остается практически таким же, как и у контрольного раствора, – 2,83 кДж/(кг·К).

✓ Ингибирующее действие перманганата в 30%-ном растворе CaCl_2 ($\gamma = 1,4$) проявляется без подщелачивания раствора.

✓ Криоскопические температуры большинства исследуемых растворов ниже температуры кристаллизации 13%-ного контрольного раствора хлорида кальция.

✓ Фосфаты натрия различной степени замещения, содержащиеся в щелочных хлоридных растворах, не оказывают ингибирующего действия.

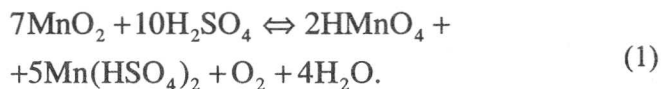
Использование перманганата в качестве ингибитора коррозии вынуждает задаваться вопросом экономической целесообразности применения этой антикоррозионной добавки, поскольку стоимость перманганата калия значительно превышает стоимость CaCl_2 – основного компонента хладоносителя.

Как было указано выше, перманганат калия может быть использован в качестве окислителя для очистки газовых выбросов, причем продуктом его восстановления является оксид Mn(IV) – MnO_2 .

Ранее нами изучались процессы превращения оксида марганца (IV) в перманганат-ион в кислой и щелочной средах для регенерации окислителя. Теперь этот вопрос может быть актуальным для получения перманганата с целью его использования в качестве

ингибитора коррозии металлов в электролитных системах.

Предлагается получать перманганат из MnO_2 в среде серной кислоты с добавлением в реакционную среду MnSO_4 . Реакция образования перманганат-иона (фактически марганцевой кислоты) протекает по уравнению



Уравнение (1) термодинамически вероятно ($\Delta G_{(1)}^0 = -321$ кДж) и является суммарным нескольких процессов. Образование перманганат-иона доказано с помощью метода молекулярной абсорбционной спектроскопии. Оптимальными условиями получения HMnO_4 являются: температура 60 °С, концентрация H_2SO_4 55–60 %. Повышение и понижение температуры и концентрации серной кислоты по отношению к оптимальным значениям сказываются на уменьшении выхода марганцевой кислоты.

В разбавленных растворах H_2SO_4 ($\omega < 30\%$) образуется MnSO_4 , в сильноконцентрированных растворах серной кислоты ($\omega > 75\%$) продуктом реакции является $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$. Тот факт, что концентрация H_2SO_4 , равная 60%, является той концентрацией, от которой зависит состав конечных продуктов, можно объяснить структурными изменениями в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ [5]. Для оценки структурных изменений в этой системе использовано относительное парциальное мольное (ОПМ) избыточное изменение энтропии $\Delta \bar{S}_{\text{изб}}$, которое связано со всей совокупностью взаимодействий между частицами:

$$\Delta \bar{S}_{\text{изб}} = (\Delta \bar{S}_{\text{полн}} - \Delta \bar{S}_{\text{ид}}) = [\bar{L}_1 - 2,3RT \lg(a_1 / N_1)] / T, \quad (2)$$

где $\Delta \bar{S}_{\text{полн}}$ – ОПМ полное изменение энтропии;

$\Delta \bar{S}_{\text{ид}}$ – ОПМ идеальное изменение энтропии, характеризующее отсутствие всякого взаимодействия между частицами;

$\bar{L}_1$ – ОПМ энтальпия;

$$a_1 = p_1 / p_1^0,$$

где p_1 – давление насыщенного пара воды над раствором H_2SO_4 при температуре T ;

p_1^0 – давление насыщенных паров чистой воды при той же температуре;

N_1 – мольная доля воды.

Графическая интерпретация уравнения (2) в координатах $\Delta \bar{S}_{\text{изб}} - \omega (\text{H}_2\text{SO}_4)$ показывает, что значительное упрочнение структуры воды происходит, начиная с

60% -ной концентрации. Это значение является граничным между зоной разбавленных растворов, приближающихся по своей структуре к структуре чистой воды, и зоной концентрированных растворов с нарастающим дефицитом воды, приближающихся к структуре твердых кристаллогидратов. Границу между первой и второй зонами принято называть границей полной гидратации.

Список литературы

1. Баранник В.П., Маринюк Б.Т., Овчаренко В.С., Афонский В.П. Хладоносители нового поколения. – Холодильная техника. 2003. № 1.
2. Баранов И.В., Ключев А.В., Платунов А.Е., Самолетов В.А. Автоматизированный цифровой измеритель теплоемкости пищевых продуктов // Проблемы теплофизики и теплообмена в холодильной технике: Межвуз. сб. научных трудов. –СПб.: СПбГАХПТ, 1994.
3. Баранов И.В., Платунов Е.С., Самолетов В.А. К вопросу измерений кинетики фазовых превращений в пищевых продуктах // Проблемы теплофизики и теплообмена в холодильной технике: Межвуз. сб. научных трудов. –СПб.: СПбГАХПТ, 1994.
4. Добрышин К.Д., Кириллов В.В., Головкина М.Т. Исследование устойчивости растворов перманганата калия в кислой среде // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1985. № 28, вып. 8.
5. Добрышин К.Д., Кириллов В.В. Изучение поведения оксида марганца (IV) в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ // Процессы, аппараты и машины пищевой технологии: Межвуз.сб. научных трудов. –СПбГАХПТ, 1999.
6. Добрышин К.Д., Кириллов В.В., Головкина М.Т. Способ получения перманганата щелочного металла. А.с. 1049428. Бюлл. № 39, 1983.
7. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Коррозия под действием хладоносителей, хладагентов и рабочих тел: Справ. руководство / Под ред. А.М.Сухотина, В.М.Беренблит. – Л.: Химия, 1988.
8. Сницарь А.И., Марков В.А., Костриков В.И. Очистка вентиляционных выбросов цехов технических фабрик от дурнопахнущих веществ. – М.: ЦНИТЭИмашомолпром, 1980.
9. Янушкевич Д.В. Хладоносители Нордвэй – время современных технологий // Холодильная техника. 2003. № 5.