

КИНЕТИКА НА ХЕМИСКО РАСТВОРАЊЕ НА ЖЕЛЕЗНИ ОКСИДИ
ВО ХЛОРОВОДОРОДНА КИСЕЛИНА

Т. Грчев¹, К. Василева², Т. Стафилов², Љ. Пивков³

¹Технолошко-металуршки факултет, Скопје, ²003Т
Институт за рударство и металургија и ³003Т Ладна
валавница, Рудници и железарница "Скопје", Скопје

УВОД

Процесот на отстранување на металните оксиди (создадени во процесот на механичка и топлинска доработка, како и со корозија, главно, во атмосферски услови) од металните површини е особено важен процес кој претходи на понатамошните постапки за корозиона заштита на металите. Овие постапки (фосфатирање, нанесување на органски превлаки, хемиско и галванско нанесување на метални превлаки) во голема мерка зависат од квалитетот на изведување на декапирањето и целосно отстранување на површинските оксиди и рамномерно "нагризување" на металната површина (со минимално создавање на микронерамнини).

Што се однесува до процесот на отстранување на метални оксиди од челични лимови кои понатаму, главно, се користат во машинската индустрија (бродоградбата, автомобилската индустрија, производство на апарати од тн. "бела техника" итн.) тој, за сега, се изведува на два начина: механички (пескарење) и хемиски (декапирање во минерални киселини, HCl и H_2SO_4 , во присуство на инхибитори при повишени температури од 70-95 °C). Улогата на инхибиторите во овој процес е да ја сведат на минимум корозијата на металната површина (со растворање на површинските оксиди) а со тоа и појавата на дополнителни микронерамнини. Овие хемиски супстанции (главно органски: алифатични и ароматични кои содржат amino, amidни, карбоксилни, хидроксилини, тио и карбонилни функционални групи) имаат својство да се адсорбираат врз "чистата" метална површина но не и врз оксидната фаза.

За ефикасно изведување на процесот на декапирање од особена важност е осознавањето на основните фактори: концентрацијата на киселината, времето на третман, температурата на растворот, хидродинамиката и сл. кои влијаат врз брзината на хемиското растворање на металните оксиди. Секое неконтролирано отстранување на површинските оксиди може да предизвика некавалитетна корозиона заштита (лоша адхезија на заштитната превлака и понатамошно корозионо делување на средината: воздух или растворот под заштитната превлака).

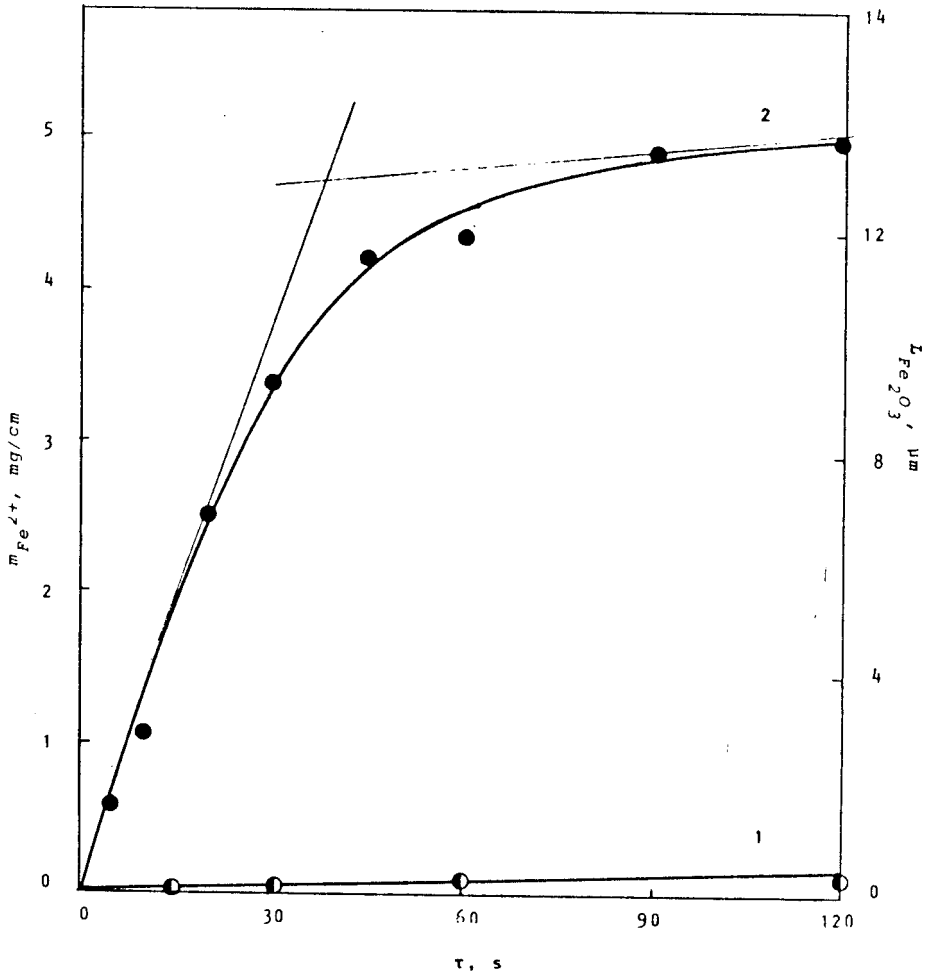
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Мерењата беа извршени на стандардни примероци од нискојагленороден челик (ЈУС 0146) со димензии $70 \times 15 \times 3$ mm во HCl со концентрација од $0,56-2,2 \text{ mol dm}^{-3}$ (2-8%) во температурно подрачје од $65-80$ °C.

Брзината на хемиското растворање на металните оксиди односно, брзината на корозијата на "чиста" метална површина беа следени гравиметриски, спектрофотометриски (според стандардната фенантролинска метода) како и со помош на атомската апсорпциона спектрометрија.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Брзината на хемиското растворање на железните оксиди (најчесто $FeO-Fe_3O_4-Fe_2O_3$) присутни врз површината на челикот, пред процесот на декапирање, Сл. 1 (крива 2), јасно укажува на постоење на две подрачја; линеарно до околу 30 s и параболичен премин кон гранична вредност на количината на растворениот оксид (односно количината на Fe-јоните кои преминуваат во растворот) за време $t > 60$ s. Во дадените експериментални услови (80 °C и 6% HCl), Сл. 1, почетната брзина на растворање на металните оксиди изнесува околу $4500 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ (сметано на Fe). Во истите услови брзината на корозија на "чиста" метална површина, v , во присуство на инхибиторот QWENE, $5 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, Сл. 1, крива 1, изнесува $20-40 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ и може да се занемари во однос на првата. Со тоа се потврдува дека, од една страна: $v_{\text{кор}}^{\text{окс}} \gg v_{\text{кор}}^{\text{Fe}}$, а од друга страна дека инхибиторот се адсорбира само врз металната



Сл. 1. Брзина на растворање на металните оксиди на челикот (крива 2) и брзината на корозија на "чиста" метална површина (крива 1) во 6% HCl (при 80 °C) и и присуство на инхибиторот QWENE ($5 cm^3/dm^3$)

а не и врз оксидот. Граничната вредност на растворената количина метален оксид зависи од неговата дебелина односно од времетраењето на изложување на челичниот лим на атмосферски услови како и од присуството на корозивни фактори (SO_2 , HCl , SO_3 , H_2S и др.). Во нашиот случај, повеќе испитувања покажаа дека оваа вредност се движи во граници од 6,5 до 8 mg/cm^2 (сметано на Fe_2O_3) односно 11-13,5 $\mu m Fe_2O_3$.

Брзината на растворање на железните оксиди главно зависи од концентрацијата на хлороводородната киселина, времетраењето на процесот, температурата на растворот како и концентрацијата на Fe^{2+} (односно Fe^{3+}) јоните во растворот. Во понатамошните испитувања направени обид да се согледаат сите овие влијанија и да се укаже на важноста на нивното делување. За таа цел беше употребена методата на планиран експеримент за добивање на линеарна регресиона равенка.

Влијанието на концентрацијата на хлороводородната киселина и температурата во линеарниот дел на брзината на растворање на металните оксиди (10-30 s), в. Сл. 1, беше испитувано според погоре споменатата постапка, Табела 1.

Табела 1

План матрица и реална матрица на експериментот

Бр. на проба	Фактори-природна скала			Кодирани фактори				Функција на одговор	
	x_1/s	$x_2/C_{HCl}, \%$	$x_3/^\circ C$	x_0	x_1	x_2	x_3	$y_1 (mgFe/cm^2)$	y_2
1	10	2	65	+	-	-	-	0,342	0,320
2	30	2	65	+	+	-	-	1,000	0,689
3	10	8	65	+	-	+	-	0,896	0,928
4	30	8	65	+	+	+	-	2,551	3,040
5	10	2	80	+	-	-	+	0,425	0,405
6	30	2	80	+	+	-	+	1,490	1,182
7	10	8	80	+	-	+	+	1,064	1,310
8	30	8	80	+	+	+	+	3,612	3,119

Според познатата постапка /1, 2/ добиена е следната линеарна ре-

гресиона равенка:

$$y_i = 1,407 + 0,6813x_1 + 0,6584x_2 + 0,1834x_3 + 0,334x_1x_2 \quad (1)$$

(во оваа равенка x_1 , x_2 и x_3 се присутни како кодирани фактори).

од која може да се заклучи дека, одбраните интервали на промена, времетраењето на процесот (x_1) и концентрацијата на хлороводородната киселина (x_2) имаат споредливо влијание врз процесот (според вредностите на соодветните коефициенти) а температурата (x_3) помалку нагласено влијание.

Врз основа на оваа равенка и податоците од Табелата I добиени се и квантитативни равенки:

$$m = -1,72 + 1,26 \cdot 10^{-2} \tau - 2,5 \cdot 10^{-3} C_{HCl} + 2,45 \cdot 10^{-2} T + 1,11 \cdot 10^{-2} \tau C_{HCl} \quad (2)$$

(mgFe/cm²)

$$L_{Fe_2O_3} = -4,69 + 3,44 \cdot 10^{-2} \tau - 6,8 \cdot 10^{-3} C_{HCl} + 6,68 \cdot 10^{-2} T + 3,303 \cdot 10^{-2} \tau C_{HCl} \quad (\mu m) \quad (3)$$

со чија помош можат да се пресметаат количините на растворениот оксид (изразен како mgFe/cm²) односно неговата дебелина (во μm) како функција на наведените параметри (но само во дадените интервали на промена).

Врз основа на температурната зависност на брзината на растворање пресметана е, ориентационо и вредноста на енергијата на активација на овој процес, $E_a = 23000 \text{ J/mol}$. Во споредба со понапред определената вредност на E_a за корозијата на челикот во HCl во истото температурно и концентрационо подрачје /3/ која изнесува 65000-80000 J/mol, може да се констатира дека хемиското растворање на металните оксиди има далеку пониска енергија на активација односно температурното влијание врз овој процес е помалку нагласено.

Бидејќи во индустриски услови процесот на декапирањето се изведува и во присуство на Fe(II) јони (продукт на растворањето на оксидите и корозијата на челикот) чија концентрација се движи во граници од 3-12% теж. Fe²⁺, затоа во понатамошните испитувања, според методата на планиран експеримент, беше земен предвид и овој параметар, Табела II.

Табела II

План матрица и реална матрица на експериментот

Бр. на проба	Фактори-природна скала	Кодирани фактори	Функција на одговор						
x_1/s	$x_2/C_{HCl} \%$	$x_3/C_{Fe^{2+}} \%$	x_0						
1	90	2	3	+	-	-	-	y_1 (mgFe/cm ²)	y_2
2	240	2	3	+	+	-	-	3,220	3,190
3	90	8	3	+	-	+	-	3,600	3,720
4	240	8	3	+	+	+	-	3,670	3,310
5	90	2	10	+	-	-	+	3,840	3,880
6	240	2	10	+	+	-	+	2,980	3,425
7	90	8	10	+	-	+	+	3,970	3,740
8	240	8	10	+	+	+	+	3,630	3,770
								3,820	3,880

Дури и на прв поглед е очигледно, Табела II, дека во испитуваниот временски интервал (90-240 s), се наоѓае во подрачјето на граничната вредност на растворање на присутните оксиди, Сл. 1, каде што сите овие наведени параметри на процесот малку влијаат врз функцијата на одговор.

Добиената регресиона равенка (4) како и изведените квантитативни равенки (5 и 6) го потврдуваат ова:

$$y_i = 4,496 + 0,255x_1 + 0,146x_2 \quad (4)$$

$$m = 3,727 + 3,19 \cdot 10^{-3} \tau + 4,87 \cdot 10^{-2} C_{HCl} \quad (mgFe/cm^2) \quad (5)$$

$$L = 10,164 + 8,7 \cdot 10^{-3} \tau + 0,133 C_{HCl} \quad (\mu m Fe_2O_3) \quad (6)$$

Од погоре наведените равенки (4-6) се гледа дека концентрацијата на Fe^{2+} -јоните не влијае битно врз функцијата на одговор. Со оглед на релативно високата концентрација на Fe^{2+} -јоните (од 30 до 100 g/dm³) брзината на хемиското растворање на металните оксиди беше определувана според гравиметриската метода.

Во индустриски услови процесот на декапирање на челични лимови обично се врши во 4 кади, (при што концентрацијата на HCl се

движи во границите од 2-10% (во првата када 2-3% а во четвртата 7-9%) и Fe^{2+} јони (од 3-12%) а температурата варира во граници од 70-90 °C.

Симулацијата на овој процес во лабораториски услови беше изведена така да челичниот примерок (70x15x3 mm) беше пренесуван од чаша во чаша (термостатирани на 80 °C) со 200 cm³ раствор со HCl (I када-2%, II када-4%, III када-6% и IV када-8% HCl) по еднакви временски интервали од 5 до 30 s, во секоја чаша. Потоа беше спектрофотометриски определувана концентрацијата на Fe^{2+} -јони во секоја чаша. Резултатите од овие испитувања се прикажани во Табелата III.

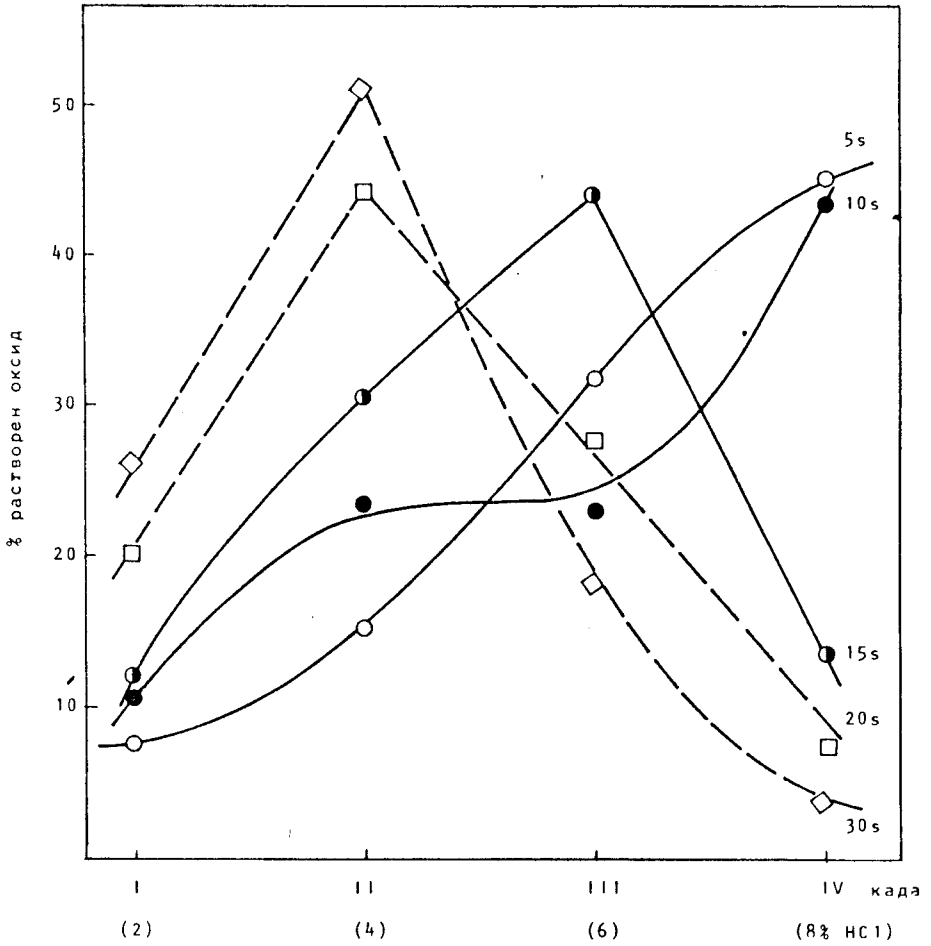
Табела III

Брзина на хемиското растворање на оксидите во HCl (80 °C)

Време на третман, s	Количина на растворен оксид, mg_{Fe}/cm^2 ($\mu m Fe_2O_3$)				
	I (2)	II (4)	III (6)	IV (8% HCl)	Вкупно
5 (20)	0,253(0,69)	0,515(1,40)	1,067(2,91)	1,512(4,12)	3,347(9,12)
10 (40)	0,469(1,28)	1,031(2,81)	0,996(2,72)	1,893(5,16)	4,389(11,97)
15 (60)	0,607(1,65)	1,548(4,22)	2,240(6,11)	0,693(1,89)	5,090(13,87)
20 (80)	1,000(2,73)	2,130(5,81)	1,346(3,67)	0,362(0,99)	4,838(13,20)
30 (120)	1,450(3,93)	2,814(7,67)	1,010(2,75)	0,242(0,66)	5,516(15,01)

Овие резултати графички се прикажани на Сл. 2, од која може да се види дека распределбата на вкупно раствореното количество метален оксид во поедините кади, зависи од времето на задржување. За индустриски услови од интерес се времињата од 10 и 15 s (вкупно време на задржување од 40 и 60 s) каде што одлучувачка улога имаат IV односно III када, во кои се растворуваат повеќе од 40% од површинските оксиди, па според тоа особено внимание треба да се обрне на концентрацијата на HCl и температурата на растворот во овие кади.

Врз основа на добиените зависности за брзината на растворањето на металните оксиди, равенки (2) и (3), и пресметаната вредност за енергијата на активација на процесот, добиена е равенката (7) со



Сл. 2. Растворање на металните оксиди во поедини кади за декапирање при 80 °C за неколку времиња на задржување во секоја када

чија помош може да се пресмета брзината на растворањето на металниот оксид (изразен како Fe_2O_3).

$$L = 520(c_{HCl})^{0,8} \cdot t \cdot \exp(-23000/RT) \quad (\text{ум } Fe_2O_3) \quad (7)$$

Треба да се нагласи дека оваа равенка (7) може да се примени само за линеарниот дел на кинетичката крива (Сл. 1) и дека за позната дебелина на оксидниот слој може ориентационо да се пресмета оптималното време за квантитативно растворање на оксидот.

ИЗВОД

Следена е брзината на растворање на металните оксиди на ниско-јагленородни челици при високи температури (65-80 °C) со спектрофотометриска метода, атомска апсорпциона спектрометрија и гравиметрија. Влијанието на различните фактори, како што се: концентрацијата на HCl, времето на третманот, температурата и концентрацијата на Fe^{2+} -јоните, на овој процес определувано е преку математичка обработка на експерименталните резултати. Добиени се неколку трифакторни регресиони равенки. Емпириската равенка (7) предложена е за овој процес.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Akhnazarova, V. Kafarov, *Experimental Optimization in Chemistry and Chemical Engineering (Trans. from Russian)*, Mir Publishers, Moscow, 1982, pp 151-167.
2. M. Svetkovska, T. Grčev, *Chem. Ind.*, 36(4), 157-160 (1987).
3. T. Стафилов, К. Василева, Т. Грчев, М. Петровиќ, X Советување на хемичарите и технолозите на Македонија, Скопје, 1987, Трудови, стр. 76-78.

ABSTRACT

KINETICS OF CHEMICAL DISSOLUTION OF IRON OXIDES IN HYDROCHLORIC ACID

T. Grčev¹, K. Vasileva², T. Stafilov², Lj. Pivkov²

¹Faculty of technology and metallurgy, Skopje, ²Mines and Ironworks "Skopje", Skopje

The rate of metal-oxides dissolution on low carbon steel in hydrochloric acid at elevated temperature (65-80 °C) was followed using spectrophotometric method, atomic absorption spectrometry and gravimetry. The influence of various parameters, such as: HCl-koncentration, time of treatment, temperature and Fe²⁺-ions concentration, on this process were determined on the basis of mathematical treatment of the obtained experimental results and several three-factorial regression equations were obtained.

The empirical equation:

$$L = 520(C_{HCl})^{0,8} \cdot \exp(-23000/RT) \tau \quad (\mu m, Fe_2O_3)$$

for the process was proposed.