

ОПТИМИРАЊЕ НА ПРОЦЕСОТ НА ДЕКАПИРАЊЕ НА ЧЕЛИЧНИ ЛИМОВИ ВО HCl

Трајче Стафилов¹, Тома Грчев², Маја Цветковска², Катица Василева³

¹Институт за хемија, Природно-математички факултет, Скопје

²Технолошко-металуршки факултет, Скопје

³ Централна лабораторија, Министерство за животна средина и просторно планирање, Скопје

Апстракт

Испитуван е комплексниот процес на т.н. декапирање на челични лимови во HCl. Овој процес во себе ги вклучува процесите на хемиско растворање на железните оксиди, корозиониот процес на металот, како и инхибирање на корозиониот процес во присуство на комерцијални и други инхибитори. Добиени се кинетички равенки за процесите на хемиското растворање на металниот оксид (FeO):

$$L = 420 c_{HCl} \tau \cdot e^{-23000/RT} \quad (\mu\text{m FeO})$$

и брзината на корозијата на металот:

$$v_{kor} = 1,52 \cdot 10^{17} \cdot c_{HCl}^{0,6} (1 + 190 \cdot c_{Fe(II)}) \cdot e^{-98000/RT}, \quad \text{g/m}^2\cdot\text{h}$$

Испитувањата на ефикасноста на делување на механизмот на адсорпција на комерцијалниот инхибитор (Qwene 3125) и инхибиторската смеша НМТА-РАА покажуваат слично однесување. Добиените термодинамички параметри на адсорпцискиот процес зависат од температурата на растворот, молекуларната маса на полимерот (РАА) и од концентрацијата на HCl. Извршени се и индустриски испитувања на новопредложената инхибиторска смеша во погонот Ладна Валавница во Скопје во траење од 14 дена. Добиените резултати ја потврдуваат применливоста на инхибиторската смеша НМТА-РАА во процесот на декапирање на челични лимови во HCl.

УВОД

Процесот на остранување на металните оксиди (создадени во процесите на механичка и/или 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 превлеки, хемиско и галванско нанесување на метални превлеки) во голема мера зависат од квалитетот на изведувањето на декапирањето и

целосното отстранување на површинските оксиди како и рамномерно нагризување на металната површина (со минимално создавање на микро нерамнини. Во случај на нивно нецелосно отстранување од површината многу се намалува квалитетот на антикорозивната заштита, главно поради намалената адхезивност на заштитните превлеку.

Процесот на отстранување на метални оксиди од челичните лимови, кои понатаму се користат, главно во машинската индустрија (бродоградба, производство на апарати и др.) засега се изведува преку: механичко пескарење и хемиско декапирање со минерални киселини. Хемискиот третман се врши најчесто со H_2SO_4 , односно HCl , на температура од 75-95 °C во присуство на инхибитори. Улогата на инхибиторите во овој процес е да ја сведе на минимум корозијата на металната површина. Според тоа, инхибиторите со своето делување на металната површина придонесуваат за:

- намалување на потрошувачката на основниот метал во процесот на декапирање,
- намалување на потрошувачката на киселината,
- намалување на количеството на апсорбираниот водород во челикот а со тоа и можноста од појава на водородна кртост,
- подобрување на механичките својства на декапираниот метал,
- зголемување на корозионата постојаност на металот во атмосферски услови.

Овие хемиски супстанции (главно органски: алифатични и ароматични, кои содржат amino, amidни, карбоксилни, хидроксилни, тио и карбамилни функционални групи) имаат својство да се апсорбираат врз чистата метална површина но не и врз металниот оксид. Во најголем број случаи оптималната концентрација на инхибиторот се движи во граници од 0,001-0,01 mol/l.

Инхибиторите кои се применуваат во процесот на декапирање треба да ги исполнуваат следните услови:

- максимално да ја намалуваат брзината на корозијата на чистиот метал во киселината,
- незначително да влијаат врз брзината на хемиското растворање на металните оксиди во киселината,
- да не предизвикуваат локална корозија,
- да имаат добра растворливост во киселината и притоа хемиски да не се разложуваат,
- да остваруваат ефикасно делување при ниски концентрации и да имаат економски прифатлива цена.

Испитувањата во рамките на проектот имаа за цел да ги определат оптималните параметри на процесот на декапирање на челични лимови во HCl во Ладната Валавница на тогашната Железарница во Скопје.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Сите испитувања беа вршени со примероци од челичен лим (JUS 0146) добиени во процесот на топло валање во погонот за топло валање на Железарницата во Скопје.

Како инхибитори беа користени: комерцијални инхибитори Qwene 3125 (Qweker Chimica) и АНТ (Henkel), и посебно приготвениот инхибитор од наша страна ТТМК-1 (во основа составен од хексаметилентетраамин (НМТА) и полиакриламид (РАА)).

Испитувањата беа вршени преку повеќе методи: гравиметриска, спектрофотометриска и електрохемиска. Извршени се и индустриски тестови по утврдувањето на оптималните услови во погонот на Ладна валавница во Железарницата преку двонеделно работење и следење на квалитетот на добиените декапирани лимови и потрошувачката на употребените хемиски средства.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

За постигнување на поставената цел на испитувањата (да се изврши оптимализација на процесот на декапирање на челични лимови во HCl), извршени се следните испитувања:

- Одредување на кинетиката на растворање на металните оксиди на железото во HCl;
- Одредување на корозионото однесување на челикот JUS 0146 во HCl;
- Одредување на корозионото однесување на челикот JUS 0146 во HCl во присуство на инхибитор.

Добиени се следните резултати:

1. Преку хемиски испитувања утврдено е дека најголемиот дел од оксидниот слој на челичните лимови после топлото валање претставува FeO. Средната дебелина на испитуваните примероци изнесуваше 12 μm .
2. Брзината на растворање на овој слој е испитувана во температурниот интервал од 20-80 °C при концентрацијата на HCl од 2 до 8 %. Утврдено е дека таа зависи најмногу од концентрацијата на киселината, температурата и хидродинамичките услови. Врз основа на добиените кинетички параметри добиена е следната равенка со којашто може да се пресмета дебелината на растворениот оксид, односно, да се определи оптималното време (во s) за квантитативно растворање на истиот (за претходно определена дебелина на оксидот):

$$L = 420 c_{\text{HCl}} \cdot \tau \cdot e^{-23000/RT} \quad (\mu\text{m FeO})$$

$$\tau = \frac{L}{420 \cdot c(\text{HCl})} e^{-23000/TK} \quad (\text{s})$$

3. Брзината на корозијата на испитуваниот челик, покрај веќе наведените фактори (концентрација на HCl, концентрацијата на Fe²⁺ јоните, температурата, хидродинамичките услови, нагласено зависи од хемискиот состав на челикот и присуството на соодветни инхибитори. Показано е дека дури и многу мали разлики во содржината на C, S, P и As, предизвикуваат големи разлики во корозионото однесување на овој челик. Од друга страна, во присуство на ефикасен инхибитор брзината на корозијата понагласено зависи само од температурата.
4. Преку соодветни експериментални испитувања беше добиена равенка за пресметување на брзината на корозијата за одредена партија од испитуваниот челик:

$$v_{kor} = 1,52 \cdot 10^{17} \cdot c_{\text{HCl}}^{0,6} (1 + 190 \cdot c_{\text{Fe(II)}}) \cdot e^{-98000/RT}, \quad \text{g/m}^2 \cdot \text{h}$$

Оваа равенка може да се применува и за други партии од овој челик со промена на првиот коефициент ($1,52 \cdot 10^{17}$).

5. Испитувањата на комерцијалниот инхибитор Qwene 3125 покажаа дека истиот ефикасно ја инхибира корозијата на челикот достигнувајќи степен на заштита од 97-99 % при волуменски удели од 2,5-10 ml/l. Исто така беше потврдена и неговата добра хемиска и термичка стабилност во растворите на HCl.
6. Извршени се испитувања со новопредложената инхибиторска смеса врз основа на хексаметилентетраамин (НМТА) и полиакриламид (РАА) со средна вредност на молекулската маса помеѓу 5.000 и 1.500.000 g/mol. Овие испитувања покажаа дека предложената инхибиторска смеса дава релативно добри резултати во поглед на инхибирањето на корозијата на челикот во хлороводородната киселина. Беше покажано дека присуството на НМТА (од 1 g/l) и РАА со молекулска маса од околу 200.000 g/mol и концентрација од околу 0,02-0,1 g/l, на температура од 60-80 °C, остварува заштита од 96-98,5 %. Ова значи дека со новопредложениот инхибитор се постигнува гранична вредност на заштита при пониски концентрации во однос на комерцијалниот инхибитор. Меѓутоа, во однос на хемиската и термичката стабилност добиени се нешто полоши резултати.
7. Електрохемиските испитувања на корозијата на железото во HCl во присуство на инхибиторската смеса НМТА-РАА јасно покажаа дека се работи за комбинација на катодно-аноден инхибитор со нагласено синергистичко дејство. Имено, НМТА се однесува како класичен катоден инхибитор којшто силно ја забавува водородната реакција, додека РАА делува понагласено само на анодниот процес на електрохемиското растворање на железото. При тоа, доаѓа и до

катодно, односно анодно поместување на корозиониот потенцијал за 20-50 mV зависно од концентрацијата на инхибиторот.

8. Добиени се основните термодинамички параметри како функција од молекулската маса на РАА и температурата ($-\Delta G_{ads}$, ΔH_{ads} , ΔS_{ads} и K_a).
9. Врз основа на добиените оптимални параметри извршени се и индустриски испитувања во погонот за декапирање со HCl во Ладната валавница. Овие испитувања имаа за цел за поцелосно и покомплексно согледување на ефектите од употребата на инхибиторската смеша НМТА-РАА во процесот на декапирање на челични лимови. Имено, покрај основната цел за обезбедување на “чисти” метални површини со карактеристична метална сива боја, инхибиторите треба да задоволат и други предуслови, како што се: да не таложат во кисела средина, да се релативно термички и хемиски постојани, да не пенат и да има економска оправданост за нивната употреба. Порај овие услови, при регенерација на киселината, како што е тоа случај во погонот Ладна валавница, инхибиторот не треба да влијае на одвивање на процесот ниту на квалитетот на продуктот којшто при тоа се добива (Fe_2O_3).

Индустриските испитувања се вршени на тој начин што инхибиторот е додаван во четвртата када со почетна концентрација од 1,4 g/l НМТА и 0,1 g/l РАА. При тоа концентрацијата на киселината во оваа када изнесува од 4-6 %, додека во првата и втората таа се движеше од 0,5-1,2 % а во третата помеѓу 2 и 3 %. Брзината на движење на челичниот лим изнесуваше околу 100 m/s. Врз основа на овие испитувања може да се извлечат следните заклучоци:

- Додавањето на почетното количество на инхибиторската смеша предизвика драстично намалување на брзината на корозијата на челичните примероци. Утврдени се степени на заштита во граница од 89-94 %.
- Визуелната контрола на челичниот лим по додавањето на инхибиторската смеша покажа добар квалитет на декапираниот челичен лим. Овој квалитет главно се задржа за целиот период на изведување на индустриската проба во тек до 14 дена.
- При регуларно додавање на инхибиторска смеша (80-90 l смеша на ден, односно 14 kg НМТА и 3,5 kg РАА со ниска молекулска маса од 5-10.000) Беше констатирано дека се добива степен на заштита во граници од 84-92 % при што се добиваат челични ленти со метална сива боја коишто се премачкуваат со тенок слој на машинско масло и не потемнуваат за подолг временски период.
- Примероците на раствор од четвртата када во тек на целиот период на испитување не покажуваат никакво заматување ниту пак издвојување на било каков талог како евентуална последица

на термичката деструкција на инхибиторската смеша во средина на HCl.

- Потрошувачката на инхибиторската смеша од HMTA-ПАА се движи во рамките на онаа за комерцијалните инхибитори со значително пониска цена.

OPTIMISATION OF THE CORROSION PROCESS OF STEEL SHEETS IN HCl

Trajče Stafilov¹, Toma Grčev², Maja Cvetkovska², Katica Vasileva³

¹ Institute of Chemistry, Faculty of Science, Skopje, Macedonia

² Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje, Macedonia

³ Central Laboratory, Ministry of Environment and Physical Planning, Skopje, Macedonia

The complex process of acid pickling widely used for scale removal from steel sheets in hydrochloric acid was studied. This process include the reaction of chemical dissolution of iron oxides on the metal surface, corrosion of the metal itself and its inhibition in the presence of some commercial and other inhibitors. Kinetic reactions for the above mentioned reactions, both, for metal oxide (FeO) dissolution:

$$L = 420 c_{\text{HCl}} \cdot \tau \cdot e^{-23000/RT} \quad (\mu\text{m FeO})$$

and corrosion of metals:

$$v_{\text{kor}} = 1,52 \cdot 10^{17} \cdot c_{\text{HCl}}^{0,6} (1 + 190 \cdot c_{\text{Fe(II)}}) \cdot e^{-98000/RT}, \quad \text{g/m}^2 \cdot \text{h}$$

It was shown that the corrosion inhibition efficiency of, both, commercial (Qwene 3125) and our suggested inhibitor (Urotropin, HMTA, and polyacrylamide, PAA), are almost identical. It was found that the basic thermodynamic parameters ($-\Delta G_{\text{ads}}$, ΔH_{ads} , ΔS_{ads} и K_a) depend on the polymer molecular mass, temperature and concentration of HCl. Both, laboratory and industrial (for 14 days in Cold Rolling Department in Skopje) investigation shown that the proposed inhibitor composition (HMTA-ПАА) can be efficiently applied in the process of pickling corrosion of steel of steel in HCl.