CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

Volume 2018 | Number 3 Article 11

December 2018

Composite inhibitors for water treatment systems of the Navoi Mining and Metallurgical Combine

Bahodir Mahamadjanovich Kadirov
Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, kadirov@mail.ru

Khasan Irgashevich Kadirov
Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, kodirov@mail.ru

Sadritdin Makhamatdinovich Turobjonov
Tashkent State Technical University, Uzbekistan, tur_sad@mail.ru

Follow this and additional works at: https://uzjournals.edu.uz/cce

Recommended Citation

Kadirov, Bahodir Mahamadjanovich; Kadirov, Khasan Irgashevich; and Turobjonov, Sadritdin Makhamatdinovich (2018) "Composite inhibitors for water treatment systems of the Navoi Mining and Metallurgical Combine," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2018 : No. 3 , Article 11.
Available at: https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2018/iss3/11

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact sh.erkinov@edu.uz.

COMPOSITE INHIBITORS FOR WATER TREATMENT SYSTEMS OF THE NAVOI MINING AND METALLURGICAL COMBINE

Bahodir Mahamadjanovich KADIROV[1] (Bakhodir.kadirov@mail.ru), Khasan Irgashevich KADIROV[1] (tkti.kodirov@mail.ru), Sadritdin Makhamatdinovich TURABDJANOV[2] (tur_sad@mail.ru)
[1]Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan
[2]Tashkent State Technical University, Uzbekistan

The reaction of obtaining the copper-zinc complex of HEDP in the presence of glycerol and EPA was studied in various ratios of the initial reagents. The dependences between effectiveness of inhibiting and ratio of Cu: Zn in obtained products is studied, it is established that copper-zinc complexates protect the metal from corrosion by more than 90% effect. It is established that due to synergistic properties in compositions with hydrolyzed acrylonitrile of copper-zinc complexonates HEDP, they effectively inhibit the vital activity of microorganisms and accordingly, biofouling, while increasing the efficiency of inhibition of scaling and corrosion by 2-4 times, thereby proving the synergistic effect.

Keywords: hydroxyethylydenediphosphonic acid, complexes, copper-zincate, synergism, corrosion, scaling, inhibition mechanism, hydrolysed polyacrylonitrile.

ЭФФЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ ПРЕДПРИЯТИЙ НАВОИНСКОГО ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМБИНАТА

Баходир Махамаджанович КАДИРОВ[1] (Bakhodir.kadirov@mail.ru), Хасан Иргашевич КАДИРОВ[1] (tkti.kodirov@mail.ru), Садритдин Махаматдинович ТУРАБДЖАНОВ[2] (tur_sad@mail.ru)
[1]Ташкентский химико-технологический институт, Узбекистан
[2]Ташкентский государственный технический университет, Узбекистан

Изучена реакция получения медь-цинкового комплекса ОЭДФ в присутствии глицерина и ЭФК, в различных соотношениях исходных реагентов. Исследованы зависимости ингибирующей эффективности полученных продуктов от соотношения Cu:Zn. Определено, что при концентрациях 6-10 мг/л полученный состав защищает металл от коррозии с более 90 % эффектом и подавляет жизнедеятельность микроорганизмов и биообрастаний. Приготовлены композиции медь-цинковых комплексонатов ОЭДФ с гидролизованным акрилонитрилом, доказано, что эффективность ингибирования и степень защиты при этом увеличиваются в 2-4 раза по отношению к исходному ОДЭФ благодаря синергетическому эффекту.

Ключевые слова: оксиэтилидендифосфоновая кислота, комплексонат, медь-цинкаты, синергизм, коррозия, солеотложения, механизм ингибирования, гидролизованный полиакрилонитрил.

NAVOIY TOG'-KON METALLURGIYA KOMBINATI TASARUFIDAGI KORXONALAR SUV TA'MINOTI UCHUN SAMARALI INGIBITORLAR

Bahodir Mahamadjanovich KADIROV[1] (Bakhodir.kadirov@mail.ru), Xasan Irgashevich KADIROV[1] (tkti.kodirov@mail.ru), Sadritdin Maxamatdinovich TURABDJANOV[2] (tur_sad@mail.ru)
[1]Toshkent kimyo-texnologiya instituti, O'zbekiston
[2]Toshkent davlat texnika universiteti, O'zbekiston

Dastlabki reagentlar nisbatlari turlicha bo'lgan oksietilidendi-fosfon kislotaning mis-rux kompleksonati sintez qilishning glitserin va ekstraktsion fosfor kislotasi ishtirokidagi usuli o'rganildi. Olingan tarkibidagi Cu:Zn nisbatlarining ingibirlash samaradorligiga bog'liqligi o'rganilib, 6-10 mg/l bo'lgan kontsentratsiyalarda himoyalash samarasi 90 % kam bo'lmasligi hamda suv o'tlarining o'sishini oldini olishi aniqlandi. Sinergizm xususiyatlaridan kelib chiqib, mis-rux kompleksonatlariga gidrolizlangan akrilkislota nitrili qo'shib tayyorlangan kompozitsiyalarning himoyalash darajasi va ingibirlash samaradorligi OEDFga nisbatan 2-4 martta yuqori ekanligi kuzatildi.

Kalit so'zlar: oksietilidendifosfon kislota, kompleksonat, mis-rux kompleksanatlar, sinergizm, korroziya, tuzlar to'planishi, ingibirlash mexanizmi, gidrolizlangan poliakrilonitril.

Введение

Организация на промышленных предприятиях систем оборотного и замкнутого водоснабжения является необходимой частью современного производственного процесса, как из экономических, так и экологических соображений. Эксплуатация оборотных систем предприятий показывает, что эффективность работы снижается, во-первых, из-за коррозии, которая приводит к преждевременному выходу оборудования из строя, во-вторых, из-за биообрастаний и солеотложений, приводящих к значительному перерасходу энергетических и водных ресурсов. В России по причине коррозии теряется до 30% выпускаемого металла.

Решение проблемы предотвращения этих нежелательных явлений заключается в использовании ингибиторов.

Реагентная обработка воды для предотвращения коррозии, солеотложений и биообрастаний является наиболее эффективной и доступной, поскольку не требует значительных капитальных вложений, а узлы приготовления и дозирования реагентов достаточно просты и надежны в эксплуатации.

В нашей стране более 90% нефти добывается на месторождениях с применением заводнения. Коррозия и солеотложение отмечены в основном, при разработке нефтяных залежей с внутриконтурным заводнением, а также на естественном водонапорном режиме и при использовании некоторых химических реагентов и углекислого газа. Объем используемых ингибиторов такого предназначения для предприятий АК «Узбекнефтегаздобыча» в 2015 году составлял 2900 тонн. Значительную долю ныне используемых ингибиторов составляют органофосфонаты – ингибиторы солеотложений (ингибитор отложений минеральных солей - ИОМС-1), а также цинковые комплексонаты органофосфонатов для предотвращения солеотложений и коррозии (цинковые комплексонаты оксиэтилендифосфоновой кислоты (Zn-ОЭДФ), нитрилтриметиленфосфоновой кислоты) [1-4].

Фундаментальные исследования цинкового комплекса ОЭДФ проводились Ю.И. Кузне-

Таблица 1

Влияние «ИКСБ-UNI» различного состава на скорость коррозии стали марки Ст.3

Время опыта, сутки	Ингибитор, мольное со-отношение Cu:Zn	Доза ингибитора, г/л	Средняя потеря массы образца, г	Скорость коррозии, г/м^2·г	Степень защиты, %
1	Без ингибитора	-	0,0683	0,866	-
	«ИКСБ-UNI-1» 0,25:0,75	2,0	0,0023	0,054	93,8
		4,0	0,0017	0,040	95,4
	«ИКСБ-UNI-2» 0,5:0,5	2,0	0,0041	0,061	92,9
		4,0	0,0035	0,044	93,9
	«ИКСБ-UNI-3» 0,75:0,25	2,0	0,0040	0,060	93,1
		4,0	0,0030	0,044	94,9
3	Без ингибитора	-	0,0368	0,866	-
	«ИКСБ-UNI-1» 0,25:0,75	2,0	0,0023	0,054	93,8
		4,0	0,0017	0,040	95,4
	«ИКСБ-UNI-2» 0,5:0,5	2,0	0,0041	0,061	92,9
		4,0	0,0034	0,043	95,3
	«ИКСБ-UNI-3» 0,75:0,25	2,0	0,0040	0,060	93,1
		4,0	0,0030	0,044	94,9

цовым в институте физической химии РАН. Определено, что цинковый комплекс ОЭДФ является ингибитором коррозии смешанного действия (тормозит анодную и катодную реакцию), защитное действие которого объясняется образованием на поверхности труднорастворимых комплексов ОЭДФ с железом и цинком, а также осаждением $Zn(OH)_2$.

Во многих исследованиях сделаны выводы, что Zn-ОЭДФ не является оптимально эффективным ингибитором коррозии металла для систем теплоснабжения. Кроме того, повышение эффективности Zn-ОЭДФ за счет увеличения концентрации невозможно, из-за низкого ПДК на ОЭДФ составляющего 0,6 мг/л. Одним из приоритетных направлений решения данной проблемы, можно считать использование эффективности синергизма.

Синергетический эффект возникает при добавке к Zn-ОЭДФ: фосфорных кислот этаноламинов; аскорбиновой кислоты; додецилсульфата [5]; эфира акриловой кислоты, полифосфата и бензтриазола; карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) [6]; диэтилендитио-карбамината (ДЭДТК) [7]; лигносульфоната и алкиларилсульфоната натрия и мочевины; неорганических фосфатов, глюконата кальция [8].

Кроме того, к ОЭДФ предлагается добавлять: ЭДТФ и НТФ с добавкой полимера na основе малеинового ангидрида, цинковый комплекс этилендиаминтетрауксусной кислоты (Zn-ЭДТА); гликолевую кислоту, силикат Na(K), водорастворимый полимер [9].

Из проведенных ранее исследований [10], известно, что, медьсодержащие комплексонаты ИОМС-1 при мольном соотношении ИОМС-1:Cu = 2:1 и ИОМС-1:Cu =1:1, кроме ингибирования солеотложений, проявляют биоцидные свойства и эффективно подавляют жизнедеятельность микроорганизмов, а значит и биообрастаний, в связи с чем представляет интерес изучение эффективных способов получения данных комплексонатов.

В качестве многофункциональной композиции для обработки систем промышленного водоохлаждения предлагается состав, включающий от 15 до 20% пероксида водорода, от 1 до 20% оксиэтилидендифосфоновой кислоты, от 0,5 до 5% молибдата, пропиленгликоля. Данная композиция может использоваться для предотвращения солеотложений, коррозии и биообрастаний [11]. Пероксид водорода, очевидно, выполняет роль биоцида.

Повышение экологических требований по содержанию ингибиторов в сбрасываемых сточных водах требует создания реагентов, обладающих наибольшей эффективностью при минимальных концентрациях.

Объекты и методы исследования

Предлагаемый способ получения ингибиторов универсального действия на основе ОЭДФ осуществляется в присутствии глицерина и экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Для этого в реактор (1) – термостойкий стакан, наливают воду в рассчитанном количестве и добавляют глицерин и ЭФК. Смесь перемешивают в течении 2-3 мин. После этого в реактор направляют окись меди, постепенно повы-

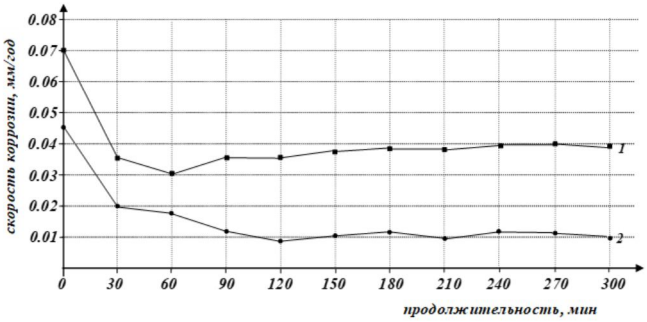


Рис. 1. Изменение скорости коррозии во времени при использовании «ИКСБ-UNI».

шают температуру до 80 °С, продолжают перемешивание в течение 45-50 мин. В отдельном стакане – реактор (2) готовят цинковый комплекс ОЭДФ по методике указанной в [4]. Добавляя продукт, полученный в стакане 1 к стакану 2 при перемешивании, получают прозрачную жидкость со специфическим светлозеленым цветом. Данный продукт был условно назван «ИКСБ-UNI».

Результаты и обсуждение

В целях установления оптимального соотношения Cu:Zn комплексов ОЭДФ изучены ингибирующие свойства полученного продукта по вышеуказанному способу в пределах 0,25:0,75÷0,75:0,25 (табл. 1).

Эффективность ингибирования коррозии проверяли на технической воде Гидрометаллургического завода №3 (ГМЗ-3) и в цехе по производству серной кислоты (ЦПСК) Северного Рудоуправления г. Учкудук ГП «Навоинский горно-металлургический комбинат», жесткостью 12,9 мг-экв/л, с остаточными минеральными солями (Ca^{2+}=149,0; Mg^{2+}=66,2, Cl^{-}=354,5; SO_4^{2-}=1161,4 мг/л).

Из данных представленных в табл.1 видно что, ОЭДФ с Cu : Zn комплексом способен снизить скорость коррозии стали Ст.3 до нормативных величин в воде с жесткостью 12,9 мг-экв/л при концентрации более 2-4 мг/л (данная концентрация не позволяет использование данного продукта из-за ПДК).

Также установлено, что с увеличением мольной доли цинка в составе комплексоната Cu:Zn 0,25:0,75÷0,75:0,25 уменьшается эффективность композиций в качестве ингибиторов коррозии.

На рис. 1 представлено изменение скорости коррозии за период проведения эксперимента на примере ОЭДФ:Cu:Zn с соотношениями равными 2:0,25:0,75 и 2:0,75:0,25.-

Как видно из рис. 2 (кр. 1), полученные результаты подтверждают механизм ингибирования коррозии стали ОЭДФ образованием защитной пленки на поверхности металла, препятствующей контакту последней с коррозионно-

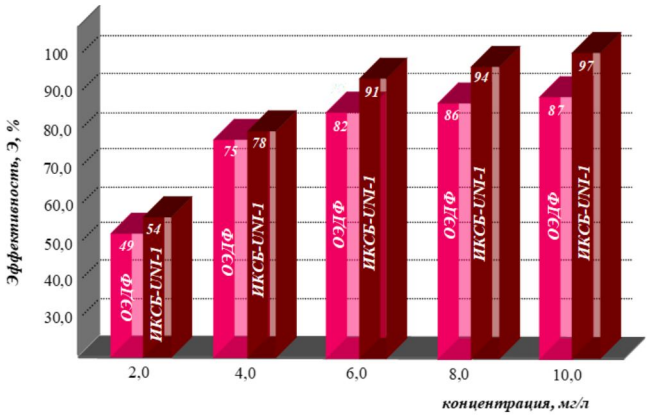


Рис. 2. Зависимость степени защиты «ИКСБ-UNI» от концентрации

Таблица 2

Влияние композиций на количество живых микроорганизмов Мольное соотношение ОЭДФ:(Cu:Zn) ÷ 2:1

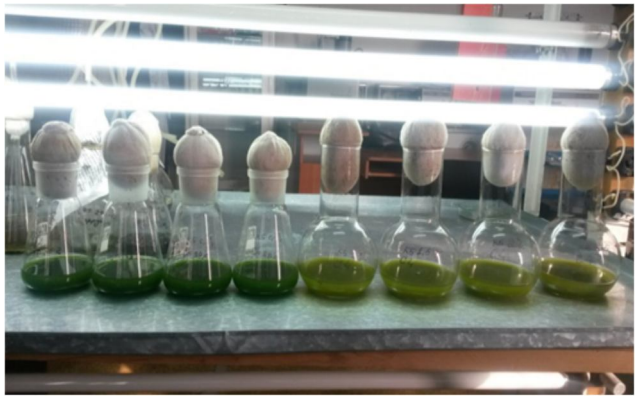
Реагент	Мольное соотношение Cu : Zn	Состояние микроорганизмов
«ИКСБ-UNI-1»	0,25:0,75	90 % погибших
«ИКСБ-UNI-2»	0,5:0,5	100 % погибших
«ИКСБ-UNI-3»	0,75:0,25	100 % погибших
«ИКСБ-UNI-X»	0,0:1,0	Все живы

активной средой. Это предположение подтверждает так же тот факт, что при добавлении реагента снижение скорости коррозии происходит постепенно и через некоторое время (2-4) часа выходит на постоянное значение.

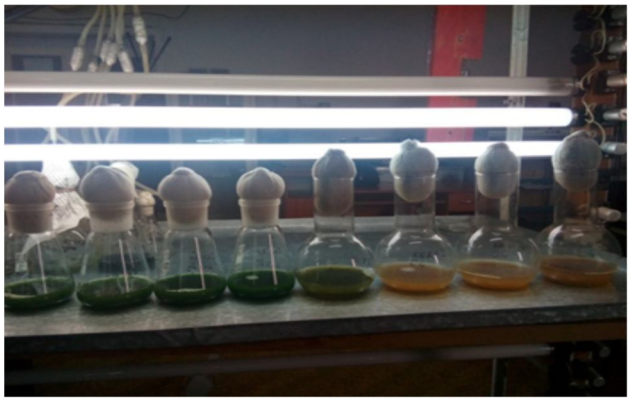
Однако при использовании Cu:Zn комплексонатов с преобладающим содержанием меди кривая имеет вид рис. 1 (кр. 2). Очевидно, что с увеличением содержания меди в составе комплексоната происходит увеличение её негативного влияния на скорость коррозии, так как она находится в ряду напряжений правее водорода. Данное обстоятельство требует особого внимания при приготовлении композиций в производственных условиях. Оптимальными мольными соотношениями Cu:Zn являются 0,30:0,70 и 0,25:0,75.

На рис. 2 представлена зависимость степени защиты полученных ингибиторов солеотложения от концентрации.

Cu:Zn комплексы ОЭДФ значительно уве-



начало опытов



результаты опытов

Таблица 3

Влияние композиции «ИКСБ-UNI-1» и ГИПАН на скорость коррозии стали марки Ст.3 в воде жёсткостью 6 мг·экв/л

Компоненты ингибитора	Концентрация ингибитора, г/л	Средняя потеря массы, г	Скорость коррозии, г/м^2·час	Защитный эффект, %
Без ингибитора	-	0,0390	0,750	-
«ИКСБ-UNI-1»: ГИПАН (1:1)	4,0	0,0097	0,249	75,1
	6,0	0,0086	0,221	77,9
	8,0	0,0054	0,138	95,1
	10,0	0,0038	0,097	97,9
«ИКСБ-UNI-1»: ГИПАН (1:2)	4,0	0,0075	0,148	80,3
	6,0	0,0056	0,112	85,1
	8,0	0,0016	0,034	95,5
	10,0	0,0008	0,017	97,7
«ИКСБ-UNI-1»: ГИПАН (1:3)	4,0	0,0073	0,172	77,0
	6,0	0,0054	0,151	79,9
	8,0	0,0015	0,091	87,8
	10,0	0,0008	0,075	90,0

Таблица 4

Влияние композиции «ИКСБ-UNI-1» и ГИПАН на скорость коррозии стали марки Ст.3 в технической воде жёсткостью 12,9 мг·экв/л

Компоненты ингибитора	Концентрация ингибитора, г/л	Средняя потеря массы, г	Скорость коррозии, г/м^2·час	Защитный эффект, %
Без ингибитора	-	0,0390	0,750	-
«ИКСБ-UNI-1»: ГИПАН (1:1)	4,0	0,0121	0,310	68,9
	6,0	0,0061	0,156	84,3
	8,0	0,0050	1,282	87,1
	10,0	0,0034	0,087	91,2
«ИКСБ-UNI-1»: ГИПАН (1:2)	4,0	0,0110	0,282	71,7
	6,0	0,0048	0,123	87,6
	8,0	0,0032	0,082	91,7
	10,0	0,0023	0,058	94,1
«ИКСБ-UNI-1»: ГИПАН (1:3)	4,0	0,0109	0,279	62,8
	6,0	0,0047	0,120	87,9
	8,0	0,0031	0,079	92,0
	10,0	0,0023	0,058	94,1

личивают способность ингибировать накипообразование. Ингибирование солеотложений до нормативных величин достигается при использовании исследуемых комплексонатов ОЭДФ при всех заданных соотношениях Cu : Zn уже при концентрации 4 мг/л.

Испытания композиций в качестве ингибиторов биообрастаний проводили в камере Горяева. Полученные результаты представлены в табл. 2 (в контрольном опыте количество *Chlorella* 2,9x10^8).

Представленные данные в табл. 2, показывают что, Cu:Zn комплексы ОЭДФ, взятые в указанных соотношениях, эффективно подавляют жизнедеятельность микроорганизмов и, соответственно, биообрастаний; увеличение в составе доли меди по сравнению с мольной долью цинка (композиции с мольными соотношениями Cu:Zn равными 0,5:0,5, 0,25:0,75 и 0:1) увеличивает биоцидную эффективность композиции (100 % погибших микроорганизмов). Это подтверждает роль меди в полученных композициях.

Принимая оптимальным соотношением Cu:Zn 0,30:0,70 в комплексонате, далее приготовлена композиция с добавлением ГИПАНа (гидролизованный полиакрилонтирил) и использована в качестве ингибиторов коррозии, результаты которых представлены в табл. 3 и 4.

Из данных, представленных в табл. 3 и 4, видно, что добавление в композицию «ИКСБ-UNI-1» ГИПАНа позволяет существено повысить эффективность исходного реагента в качестве ингибитора коррозии.

Защитный эффект от коррозии конструкционной стали при использовании реагентов «ИКСБ-UNI» и ГИПАН достигает более 80% уже при концентрации 6 г/л.

Выводы

Изучена реакция получения медь-цинкового комплекса ОЭДФ в присутствии глицерина и ЭФК, при соотношении исходных реагентов ОЭДФ:Cu:Zn = 2:0,25:0,75÷2:0,75:0,25.

На основании изучения ингибирующей эффективности показано, что цинковые и медные комплексонаты ОЭДФ при мольных соотношениях ОЭДФ÷(Cu:Zn)=2:1 сохраняют высокую эффективность в качестве ингибиторов солеотложений.

Установлено, что в композициях с ГИПАН Cu:Zn комплексонатов ОЭДФ, можно повысить эффективность ингибирования солеотложений и коррозии в 2-4 раза при содержании последнего до 40 % товарного продукта, тем самым обеспечивается преимущество эффекта синергизма.

REFERENCES

1. Kuznetsov Yu.I., Kazan¬skaya G.Yu., Tsirul'nikova N.V. Aminofosfonovyye ingibitory korrozii stali [Aminophosphonic steel corrosion inhibitors]. *Zashchita metallov*, 2003, vol. 39, no. 2, pp. 141-145.
2. Dyatlova N.M., Terekhin S.N., Maklakova V P. i dr. *Primeneniye kompleksonov dlya otmyvki i ingibirovaniya soleotlozheniy v razlichnykh energo- i teplosistemakh* [The use of complexones for washing and inhibiting scaling in various energy and heating systems]. Moscow, NIITEKHIM Publ., 1986. 37 p.
3. Kadirov Kh.I. *Sintez i tekhnologiya proizvodstva ingibitorov korrozii i soleotlozheniya: Avtoref. Diss. dokt. tekhn. nauk*. [Synthesis and production technology of corrosion and scale inhibitors: Abstract. Dr. sci. diss.]. Tashkent, 2017. 208 p.
4. Kadirov K.I., Turabdjanov S.M. Synthesis of zincate-oxyethenediphosponic acid and the comparative results applying as scale inhibitors. *European Applied Sciences,* 2015, no. 6, pp. 66-69.
5. Rao B.V. Appa, Rao S. Srinivasa. Synergistic role of ascorbate in corrosion inhibition. *Bulletin of Electrochemistry*, 2005, vol. 21, no. 3, pp. 139-144.
6. Rajendran S., Amalraj A.F. et al. Mutual influence of HEDP and SDS-Zn^{2+} system on corrosion inhibition of carbon steel. *Transactions of the SAEST*, 2005, vol. 40, no. 1, pp.35-39.
7. Rajendran S., Joany R.M. et al. Corrosion inhibition by carboxymethyl cellulose-1-hydroxyethane-l,l-diphosphonic acid-Zn^{2+} system. *Bulle-tin of Electrochemistry*, 2002, vol. 18, no. 1, pp.25-28.
8. Gogoi P.K., Barhai B. Corrosion inhibitor of carbon steel in open recirculating cooling water sys-tems of petroleum refinery by a multi-component blend containing zinc (II) diethyldithiocarbamate. *Indian Journal of Chemical Technology*, 2010, vol. 17, pp. 291-295.
9. Shim Sang-Hea et al. *Corrosion inhibitor mixtures with a dispersant and silicate for steel protection in water-cooling systems*. Patent US, 5589106, 1997.
10. Driker B. N., Galkin Yu. A., Van'kov A. L., Savitskiy M.A.*Sposob predotvrashcheniya soleotlozheniy i bioobrastaniy v sistemakh vodosnabzheniya* [A method for preventing salt deposition and biofouling in water supply systems]. Patent RF, no. 2133229,1999.
11. Michael F. Coughlin, Lyle H. Steimel. *All-in-one treatment agent for cooling water*. Patent US, no. 5800732, 1998.