

УДК 66.091:648.18

Г.М. Прокоф'єва, канд. хім. наук, доц.,
К.Ю. Савічева, магістр,
Т.В. Сударушкіна, інженер,
Нац. техн. ун-т України "КПІ"

ШЛЯХИ РОЗРОБКИ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ТЕХНІЧНИХ МИЙНИХ ЗАСОБІВ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Г.М. Прокоф'єва, К.Ю. Савічева, Т.В. Сударушкіна. Шляхи розробки екологічно безпечних технічних мийних засобів спеціального призначення. Досліджено комплексоутворення та швидкість корозії в системах "ферум (III) — неіоногенні ПАВ поліфункціональної дії". Показано можливість виведення фосфатів натрію з технічних мийних засобів.

Ключові слова: технічний мийний засіб, очистка, компресорна техніка, поверхнево-активні речовини, комплексоутворення, корозія, екологія.

Г.Н. Прокоф'єва, Е.Ю. Савічева, Т.В. Сударушкіна. Пути разработки экологически безопасных технических моющих средств специального назначения. Исследовано комплексообразование и скорость коррозии в системах "феррум (III) — неионогенные ПАВ полифункционального действия". Показана возможность выведения фосфатов натрия из технических моющих средств.

Ключевые слова: техническое моющее средство, очистка, компрессорная техника, поверхностно-активные вещества, комплексообразование, коррозия, экология.

G.M. Prokofyeva, K.Yu. Savicheva, T.V. Sudarushkina. Ways of developing environmentally safe technical detergents for special purposes. The complexation and rate of corrosion in the systems "ferrum (III) — nonionic surfactants of multifunctional action" have been explored. The possibility of removing sodium phosphates from technical detergents has been showed.

Keywords: technical detergent, cleaning, compressors, surfactants, complexing/complexation, corrosion, ecology.

Програма прискореного розвитку видобутку газу та нафти при одночасній економії паливно-енергетичних ресурсів пред'являє високі вимоги до обладнання, що експлуатується на газонафтових промислах і газоперекачуючих станціях. Надійність, довговічність і теплова економічність газоперекачуючих агрегатів (ГПА) залежить від чистоти елементів газоповітряного тракту проточної частини осьових компресорів. Їх забруднення призводить до значних втрат потужності та коефіцієнта корисної дії (ККД) η газотурбінних установок (ГТУ), прискорення ерозійних і корозійних процесів. Особливо важливим є вплив відкладень на ККД турбіни.

Відкладення на робочих і соплових лопатках турбіни призводять до збільшення втрат тепла, зміни ліній струму, кутів атаки і т.д., тобто впливають на профільні втрати, що враховуються коефіцієнтами швидкості в соплових і в робочих лопатках [1].

При невеликій відносній товщині шару відкладень основний вплив на зниження ККД турбіни дає відносна шорсткість $\overline{K_{ш}}$ шару відкладень

$$\overline{K_{ш}} = \frac{K_{ш}}{b}, \quad (1)$$

де b — хорда робочих або соплових лопаток [1].

Досвід експлуатації показує: відносна шорсткість відкладень першого типу складає $(1...1,5) \cdot 10^{-3}$, що призводить до зниження відносного ККД турбіни на 3...4 %. Відносна шорсткість відкладень другого типу складає $(3...5) \cdot 10^{-3}$ і знижує ККД на 6...8 %. Граничне значення

відносної шорсткості становить $8 \cdot 10^{-3}$ — подальше зростання $K_{ш}$ на зниженні ККД турбіни практично не позначається. Візуальні спостереження свідчать: шорсткість шару заносу досягає максимуму в перші 20...40 год роботи дизеля.

У той же час при збільшенні товщини відкладень ККД турбіни монотонно знижується. Однак навіть при великій відносній товщині шару відкладень зниження ККД становить 3...4 % [1], що менше, ніж втрати від шорсткості

$$\frac{\Delta_{\text{відкл}}}{b} = 0,03 \dots 0,04. \quad (2)$$

Теоретичний аналіз і досвід експлуатації турбін дозволяють зробити висновок про те, що середньоексплуатаційний ККД турбіни при відкладеннях першого типу (робота на дистилатних сортах палива і навантаженнях, близьких до номінальних) нижче стендового рівня на 5...7 % (відносних), а при відкладеннях другого типу — на 8...10 %.

Основною причиною забруднення проточної частини компресора є наявність дрібнодисперсного аерозолу в повітрі, що поступає після фільтра.

Зниження ККД компресора відбувається через зростання втрат на тертя (вплив шорсткості відкладень), перерозподілу швидкостей руху повітря і відхилення від розрахункових значень кутів атаки. Проведені дослідження з вивчення роздільного впливу шорсткості і сумарної товщини шару показали, що зниження ККД компресора відбувається практично пропорційно росту відносної шорсткості [1].

Величина, яка реально зустрічається відносної шорсткості поверхні відкладень в дифузори компресора, складає $(40 \dots 60) \cdot 10^{-4}$, що призводить до падіння ККД компресора на 6...9 %. Подальше зниження ККД компресора, яке становить часом 20...30 %, відбувається вже внаслідок зростання товщини шару [1].

Боротися із забрудненням проточної частини компресора можна шляхом його промивання ефективними технічними мийними засобами (ТМЗ). Широкий набір ТМЗ і відомості про їх ефективність свідчать про недостатню вивченість процесів очищення компресора. Найбільш загальним методом аналізу явищ, що відбуваються на забруднених поверхнях компресора при русі по них рідини, є метод, заснований на теорії крайових кутів змочування [1]. Відповідно до цієї теорії можна записати

$$\Delta A = A_{\text{адг}} - A_{\text{відр}}, \quad (3)$$

де ΔA — зміна вільної поверхневої роботи краплі в процесі відриву відкладень від твердої поверхні;

$A_{\text{адг}}$ — питома робота адгезії краплі до твердої поверхні;

$A_{\text{відр}}$ — питома робота диспергування краплі.

Тобто, повне видалення відкладень відбудеться тільки за умови їх відриву від поверхні, що можливо лише в тому випадку, якщо сили відриву відкладень, що виникають під дією мийного засобу, будуть більше сил зчеплення відкладень з поверхнею лопаток.

Труднощі створення ефективного мийного засобу полягають в необхідності одночасного задоволення суперечливих вимог: ТМЗ має, з одного боку, мати високу розчинювальну здатність при мінімальній витраті механічної енергії на його введення в ГТУ і включати до свого складу компоненти з доброю емульгуючою здатністю для запобігання повторного забруднення вже змитими відкладеннями наступних ділянок компресора, а з іншого — бути нетоксичним, пожежо- і вибухобезпечним, не впливати на якість масла.

Особливий інтерес становить безрозбірне очищення компресора від відкладень, призначене для забезпечення задовільної роботи осьового компресора протягом міжремонтного періоду експлуатації, який завдяки промивці може бути помітно збільшений [1].

Таким чином, розробка ефективних екологічно безпечних безфосфатних технічних мийних засобів поліфункціональної дії безумовно актуальна.

Боротьба із утворенням відкладень на елементах проточної частини осьових компресорів ведеться шляхом запобігання появи забруднень, а також руйнуванням утворених відкладень механічним чи хімічним способами.

При використанні замкненої системи промивання у разі потрапляння у потік аерозольних забруднень, радіоактивних інгредієнтів відбувається їх накопичення у промивному розчині, що сприяє їх небезпечному концентруванню в зоні експлуатації обладнання. Тому виникає необхідність у розробці ефективних ТМЗ для очищення елементів компресорної техніки у виробництвах під надлишковим тиском, що дасть змогу вирішити питання зниження питомих енерговитрат, а також з'ясувати можливість виводу радіоактивних інгредієнтів окремих відкладень із наступним їх вилученням із замкненої системи очищення [1].

Отже, технологічний цикл очистки ГТУ включає чотири ступені, які інтегрують принципи та етичні цінності підтримки екологічної цілісності у відповідності з такими критеріями:

- екологічно раціональний підхід;
- відповідальний технологічний процес;
- безпечне і ефективне використання;
- екологічна інтеграція.

Розробка мийних розчинів поліфункціональної дії визначається введенням в них інгредієнтів індивідуальної дії, які в цілому визначають ефективність технологічного мийного засобу. При цьому введення будь-якого нового інгредієнта в мийний розчин повинно приводити до збільшення ефективності мийної дії або принаймні не повинно знижувати її. Механізм складної фізико-хімічної взаємодії між мийним розчином та забрудненням в значній мірі визначається складом забруднення та фазовим станом мийної речовини. Так, введення в рідкий ТМЗ одного з інгредієнтів у твердому стані надає ТМЗ флотаційних та диспергуючих властивостей, механічно впливає на забруднення, що в значній мірі збільшує область застосування таких ТМЗ.

Так, при експлуатації судових та газотурбінних установок на елементах газоповітряних трактів спостерігаються аерозольні відкладення, характер яких залежить головним чином від режимів роботи ГТА, сорту палива, що застосовується, та місця розташування обладнання.

Важливою діючою складовою ефективних ТМЗ є поверхнево-активні речовини (ПАР) та фосфатовмісні сполуки, що зменшують твердість води і сприяють антикорозійній дії мийного розчину.

ТМЗ в процесі виробництва та експлуатації можуть впливати на людину та потрапляти в навколишнє середовище, що негативно впливає на здоров'я людини та стан довкілля. Наявність фосфорних сполук в ТМЗ збільшує вклад ТМЗ в ризик евтрофікації водойм та збільшує вартість очищення. Саме тому в Євросоюзі, митному союзі розроблені нормативні документи, які регламентують вміст фосфатних сполук у мийних засобах.

В Україні успішному розв'язанню цих проблем сприяє розробка та впровадження "Загальнодержавної програми зменшення та поступового припинення використання на території України мийних засобів на основі фосфатів на 2011 — 2016 роки".

Отже, розробці ефективних безфосфатних мийних засобів може сприяти введення в ТМЗ інгредієнтів поліфункціональної дії з корозійним захистом. Тому важливим є дослідження, спрямовані на можливість заміни фосфатів натрію, що в складі ТМЗ виконують антикорозійну дію, на неіоногенні ПАР: тетраетилтетраамін, N-метилпіролідон (НМП) та етилендітїодіаланін, які розчиняються у воді і характеризуються поліфункціональними властивостями.

Всі ці реагенти можуть виступати як антикорозійні інгредієнти, крім того, тетраетилтетраамін має властивості для зниження жорсткості води. Особливістю N-метилпіролідона є низька температура кристалізації, що сприяє утворенню низькотемпературних ТМЗ. Етилендітїодіаланін — реактив, до складу якого входить сірка, може проявляти антиоксидантні властивості, що сприяє збільшенню терміну зберігання розчину ТМЗ для багаторазового використання відпрацьованого ТМЗ в циклічній схемі очистки.

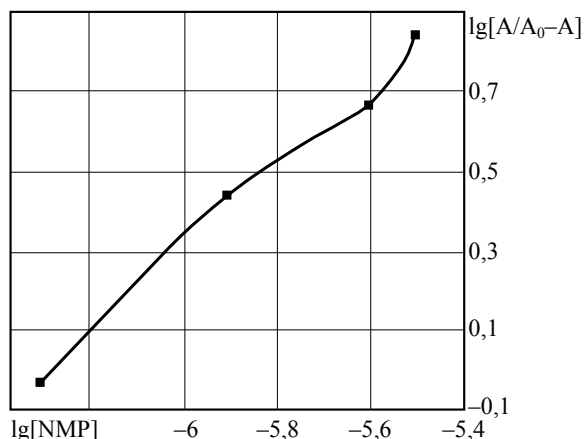


Рис. 1. Графік залежності $\lg(A/(A_0 - A)) = f(\lg[\text{NMP}])$

$\lambda = 280$ нм. Дослідження показало можливість ступінчастого характеру процесу взаємодії в досліджуваній системі: утворення комплексу простого складу при низьких концентраціях ліганда і більш складного — в області високих концентрацій.

Графічна залежність $A = f([\text{NMP}])$ для ізомолярної серії чітко вказує на утворення комплексної сполуки зі співвідношенням Fe (III) : NMP = 1 : 1 при $\lambda = 240$ нм. Залежність $A = f([\text{NMP}])$ при $\lambda = 285$ нм характеризується менш чітким вираженням полоси світлопоглинання і вказує на утворення комплексної сполуки складу Fe (III) : NMP = 1 : 2.

Математична обробка залежностей $A = f([\text{NMP}])$ методом обмеженого логарифмування Бента і Френча [2] дозволила по тангенсу кута нахилу залежності $\lg(A/(A_0 - A)) = f(\lg[\text{NMP}])$ визначити кількість координаційних груп лігандів, встановити склад комплексних сполук Fe (III) з N-метилпіроліденом.

Графічне зображення цієї залежності підтверджує результати ступінчастого комплексоутворення в ізомолярних серіях, отриманих при вивченні систем (рис. 1). Результати математичної обробки залежності $A = f([\text{NMP}])$ добре корелюють зі зміщенням смуг світлопоглинання залежності $A = f(\lambda)$ в довгохвильову область при різних концентраціях NMP.

Отже, процес комплексоутворення можна подати у вигляді ступеневої схеми рівнянь



Константи нестійкості розраховуються за рівняннями

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[\text{FeR}^{3+}]^*}{[\text{Fe}^{3+}]^* \cdot [\text{R}]^*}; \\ K_2 &= \frac{[\text{FeR}_2^{3+}]^*}{[\text{Fe}^{3+}]^* \cdot [\text{R}]^{2*}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Кількісною характеристикою спектра є коефіцієнт світлопоглинання — молярний коефіцієнт екстинкції $\epsilon = f(\lambda)$, який пов'язаний зі станом речовини рівнянням Бугера-Ламберта-Бера

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot b \cdot c, \quad (6)$$

де I_0 — інтенсивність падаючого світлового потоку;
 I — інтенсивність пройденого випромінювання;
 ϵ — коефіцієнт екстинкції, $\text{дм}^3/(\text{моль}\cdot\text{м})$;
 b — товщина шару, м;
 c — концентрація розчину металу, $\text{моль}/\text{дм}^3$.
Звідси коефіцієнт екстинкції ϵ можна визначити за формулою

$$\epsilon = \frac{A_0}{b \cdot c}, \quad (7)$$

де A_0 — максимальна величина оптичної густини.
Для системи “Fe (III) — НМП” $A_0 = 0,103$, $b = 0,01$ м, $[\text{Fe}]_0 = 0,616 \cdot 10^{-6}$ $\text{моль}/\text{дм}^3 = \text{const}$.
Концентрацію іонів заліза розраховуємо за формулами:
— для комплексів складу Me : Lig = 1:1

$$[\text{Fe}^{3+}]^* = [\text{Fe}]_0 - [\text{FeR}^{3+}]^*; \quad (8)$$

— для комплексів складу Me : Lig = 1:2

$$[\text{Fe}^{3+}]^* = [\text{Fe}]_0 - [\text{FeR}_2^{3+}]^*. \quad (9)$$

Концентрації лігандів

$$[\text{R}]^* = [\text{R}_{\text{вих}}] - [\text{Fe}^{3+}]^*, \quad (10)$$

$$[\text{R}]^{2*} = [\text{R}_{\text{вих}}] - 2 \cdot [\text{Fe}^{3+}]^*.$$

Для комплексних сполук даної системи розраховані константи нестійкості, що добре корелюють з результатами розрахованих складів цих сполук.

З метою визначення антикорозійних властивостей НМП у складі ТМЗ і встановлення можливості заміни ними фосфатів проведено визначення швидкостей корозії металу в розчинах НМП різних концентрацій шляхом вимірювання поляризаційного опору R_p в залежності від часу τ (рис. 2).

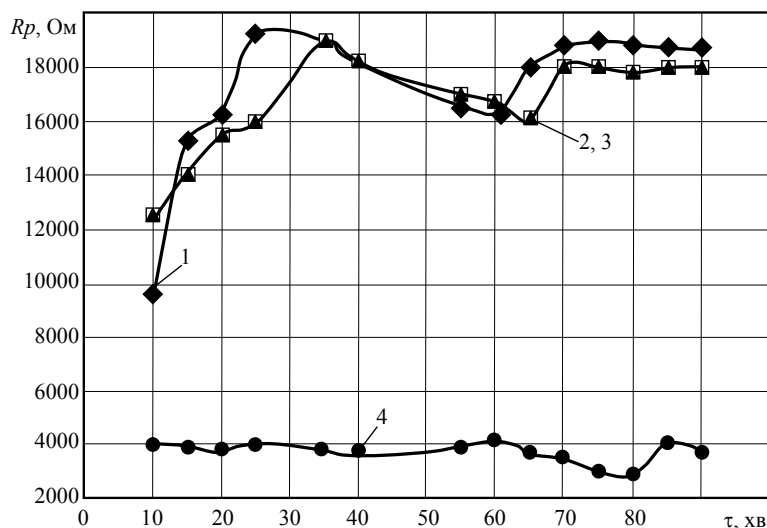


Рис. 2. Залежність поляризаційного опору розчинів НМП різних концентрацій від часу

При дослідженні корозійних властивостей розчинів вивчених ПАР електроди залишаються чистими та блискучими, а розраховані швидкості корозії складали $1 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-5}$ мм/рік.

Відсутність у розчинах осаду продуктів корозії свідчить про зв'язування у комплекс іонів феруму (III), що дозволяє зробити висновок про відсутність повторного відкладення забруднень на поверхні під час протікання процесу промивки.

Визначені комплексні сполуки в досліджених системах "Fe (III) — ліганд" синтезовані у твердому стані і досліджені методом ІЧ-спектроскопії. Результати підтверджують процес комплексоутворення, що запобігає активізації корозійних процесів, і також, підтверджує можливість заміни фосфатів на неіоногенні ПАВ поліфункціональної дії [3], що проявляють антикорозійні та низькотемпературні властивості.

Література

1. Межерницький, А.Д. Агрегаты системы турбонадува судовых двигателей / А.Д. Межерницький. — Л.: Судостроение, 1986. — 248 с.
2. Юинг, Г. Инструментальные методы химического анализа / Г. Юинг. — Пер. с англ. — М.: Мир, 1989. — 608 с.
3. Ланге, К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К.Р. Ланге; ред. Л.П. Зайченко. — СПб.: Профессия, 2004. — 240 с.

References

1. Mezheritskiy, A.D. Agregaty sistemy turbonadduva sudovykh dvigateley [Aggregates of Turbocharging System of Marine Engines] — Leningrad, 1986. — 248 p.
2. Yuing G. Instrumental'nye metody khimicheskogo analiza: per. s angl. [Instrumental Methods of Chemical Analysis: transl. from English] — Moscow, 1989. — 608 p.
3. Lange, K.R. Poverkhnostno-aktivnye veshchestva: sintez, svoystva, analiz, primeneniye. Pod nauch. red. L.P. Zaychenko. [Surfactants: Synthesis, Properties, Analysis, Application. Under the sci. edit. of L.P. Zaychenko.] — St. Petersburg, 2004. — 240 p.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. політехн. ун-ту Кожухар В.Я.

Надійшла до редакції 18 жовтня 2013 р.