

## **Протикорозійний захист конструкційних сталей у воді з високим вмістом продуктів згорання газу та твердого палива в теплогенераторах**

### **Противокоррозионная защита конструкционных сталей в воде с высоким содержанием продуктов сгорания газа и твердого топлива в теплогенераторах**

#### **Corrosion protection of structural steel in water with a high content of the combustion products of natural gas and solid fuels in heat generators**

1. **Номер державної реєстрації НДР: 0113U001593;** номер реєстрації в університеті - № 2662п
2. **Наукові керівники:** д.т.н., ст.н.с. Донченко М. І., Донченко М. И., Donchenko M. I. д.т.н., проф. Герасименко Ю. С., Герасименко Ю. С., Gerasymenko Yu. S.
3. **Суть розробки, основні результати.** (Трьома мовами: укр., рос., англ., обсягом не менше 1500-2000 знаків кожною мовою).

**(укр.)**

НДР спрямована на розвиток наукових положень та створення способів захисту від корозії сталевих обладнань та трубопроводів при виробництві і постачанні теплової енергії генераторами нового покоління з підвищеним ККД, які працюють на твердому паливі – вугіллі з прямим контактом димових газів з водою. Використання твердого палива зумовлює високу корозивність води через розчинення в ній агресивних димових газів.

Науковим результатом є запропонований принципово новий комбінований метод, який базується на поєднанні дії органофосфонатних інгібіторів та продуктів анодного розчинення алюмінію і цинку. Встановлено синергетичну дію цих факторів, завдяки яким ефективність протикорозійного захисту підвищується в десятки разів – 30-35. Запропоновано використання оксоаніонів різного типу для захисту сталі від корозії шляхом пасивації.

Визначено:

- межі вмісту компонентів продуктів згорання твердого палива у воді у вигляді їх вищих кислот – сульфатної, нітратної, та вугільної, які не змінюють загального характеру і механізму корозійного процесу на маловуглецевій сталі;
- залежність рН води від концентрації кислот  $H_2SO_4$  та  $HNO_3$  в присутності  $CO_2$ , що утворюються в наслідок згорання твердого палива і являють собою основний корозійний фактор;
- склад модельного середовища – вода середньої жорсткості і солемісту зі співвідношенням концентрації сірчаної та нітратної кислот 10:1;
- вплив інгібіторів різної природи на корозію маловуглецевих сталей у модельному середовищі.

Встановлено:

- плівкоутворюючий інгібітор ФЕС (на основі відходів жиру олійного виробництва має більшу ефективність (коефіцієнт гальмування корозії  $\gamma = 10$ ) порівняно з комплексоутворюючими інгібіторами на основі органофосфонатів ОЕДФК, ЛВХ 1.1В, ІКВС-2 ( $\gamma 4 \div 6$ ).

- суміш сполук молібдату та йодату призводить до стійкої пасивації сталі, не викликає локальної корозії у визначених межах рН і дозволяє досягти  $\gamma = 14$ .

На основі проведених досліджень розроблені технологічні рекомендації для промислового впровадження комбінованого способу захисту сталі від корозії в умовах контактного нагріву води.

**(рос.)**

НДР направлена на развитие научных положений и создание способов защиты от коррозии стального оборудования и трубопроводов при производстве и поставке тепловой

энергии генераторами нового поколения с повышенным КПД, работающими на твердом топливе - угле, с прямым контактом дымовых газов с водой, в результате чего существенно повышается коррозионная агрессивность технологической среды.

Научным результатом НДР является предложенный принципиально новый комбинированный метод, основанный на сочетании действия органофосфонатных ингибиторов и продуктов анодного растворения алюминия и цинка. Благодаря синергетическому действию этих факторов эффективность противокоррозионной защиты повышается в десятки раз - 30-35.

Установлены:

- Пределы содержания компонентов продуктов сгорания твердого топлива в воде в виде их высших кислот - серной, азотной и угольной, которые не меняют общего характера и механизма коррозионного процесса;

- Зависимость pH воды от концентрации  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$  в присутствии  $CO_2$ , которые представляют собой основной коррозионный фактор;

- Состав модельной среды - вода средней жесткости и солесодержания с соотношением концентрации серной и азотной кислот 10: 1.

Испытаны ингибиторы различной природы (органические, неорганические), предложенные на рынке Украины и разработанные в НТУУ «КПИ», оценена их эффективность в воде повышенной агрессивности. Установлено, что пленкообразующий ингибитор ФЭС имеет большую эффективность (коэффициент торможения коррозии  $\gamma = 10$ ) по сравнению с комплексообразующими ингибиторами на основе органофосфонатив ( $\gamma 4 \div 6$ ). Наиболее эффективной оказалась смесь для пассивации стали на основе соединений молибдата и йодата натрия ( $\gamma = 14$ ), которая в определенных пределах pH не вызывает локальной коррозии.

На основе проведенных исследований разработаны технологические рекомендации для промышленного внедрения комбинированного способа защиты конструкционных сталей от коррозии в условиях контактного нагрева воды.

**(Eng)**

The research is aimed to develop scientific terms and to provide methods of steel corrosion protection of pipelines and equipment in the production and supply of Thermal energy produced with new generation heat generators with high efficiency, which use solid fuels – coal and work in direct contact of combustion gases with water. The combustion of solid fuels result in significant increase of water corrosivity due to aggressive gases dissolution.

The scientific result of research is the fundamentally new combined method based on a combination of action organophosphonate inhibitors and products of anodic dissolution of aluminum and zinc. The synergistic action of these factors is found, causing the increase of corrosion protection efficiency in tens of times - 30-35. The use of oxoanions of different type is proposed for steel corrosion protection due to passivation.

Determined:

- Bounds of the components content of solid fuel combustion products in water in the form of higher acids - sulfuric, nitric, and coal, which do not change the general nature of the corrosion process;

- water pH dependence on the concentration  $H_2SO_4$  and  $HNO_3$  in the presence of  $CO_2$  produced as a result of the combustion of solid fuels and are the main corrosive factor;

- Composition of model environment - water with medium salt content and hardness with a ratio of the concentration of sulfuric and nitric acids 10: 1.

- the influence and efficiency of inhibitors with different nature (organic, inorganic), proposed in Ukraine and developed "KPI", on the mild steel corrosion in model water.

Found:

- a film-forming inhibitor FES has greater efficiency (inhibition of corrosion coefficient  $\gamma = 10$ ) compared to the complex forming inhibitors - organophosphonates ( $\gamma = 4 \div 6$ ).

- The most effective compound for steel passivation ( $\gamma = 14$ ) was a composition based on molybdate and sodium iodate, which does not cause the local corrosion within certain pH bounds.

Based on this research and laboratory tests the technological guidelines were developed for commercial introduction of the combined method of structural steel protection from corrosion in contact water-heating generator.

#### **4. Наявність охоронних документів на об'єкти права інтелектуальної власності (заявка на патент, патент, свідоцтво на авторське право).**

Підготовано заявку на корисну модель: «Комбінований спосіб протикорозійного захисту маловуглецевої сталі у водних техногенних середовищах» авторів Білоусова Н.А., Герасименко Ю.С., Донченко М.І., Редько Р.М., Ущатовський Д.Ю., Васильєв Г.С.

Документація на оформлення авторських прав на об'єкт інтелектуальної власності – науковий твір авторів к.т.н. Білоусової Н.А., д.т.н. Донченко М.І., д.т.н. Герасименко Ю.С. «Электрохимическая модификация поверхности стали для защиты от коррозии в водной среде. 1. Влияние продуктов растворения электроотрицательных металлов –Al, Zn, Mg» подана до Державної служби інтелектуальної власності України 10.10 14 р.

#### **5. Порівняння зі світовими аналогами.**

Проблема захисту маловуглецевої конструкційної сталі від корозії в умовах експлуатації контактано-поверхневих водонагрівачів при заміні природного газу твердим паливом на даний час не розв'язана. Відомими методами захисту є з одного боку: деаерація, декарбонізація, доочищення димових газів різними абсорбційними каталітичними і некаталітичними методами, а з другого боку введення у водне середовище лужних реагентів або плівкоутворюючих інгібіторів.

Новий оригінальний підхід полягає у використанні в агресивному середовищі недорогих низьколегованих сталей з протикорозійним захистом комбінованим методом, який базується на поєднанні дії адсорбційних та пасиваційних інгібіторів і продуктів розчинення електронегативних металів не має аналогів у світовій практиці.

Розроблений комбінований спосіб захисту сталі від корозії в гарячій воді, насиченій ангідридами карбону, нітрогену та сульфуру, що передбачає введення в розчин ортофосфонатного інгібітору з одночасним анодним розчиненням електронегативного металу – алюмінію або цинку, має переваги перед відомими аналогами, оскільки забезпечує більш високу ступінь захисту сталі в умовах роботи контактних водонагрівачів і є екологічно безпечним. Застосування комбінованого способу дозволяє зменшити концентрацію інгібіторів у 2 – 3 рази при збереженні високої ефективності захисту.

#### **6. Економічна привабливість для просування на ринок (вартість реалізації проекту, терміни впровадження та окупності, показники).**

Застосування технології комбінованого захисту маловуглецевої сталі у системах теплопостачання з контактними теплогенераторами сприятиме зниженню як прямих витрат металу, так і непрямих витрат, пов'язаних з трудовими затратами на ліквідацію наслідків корозійного руйнування. Крім того, запобігання аваріям, пов'язаним з корозією, і поглинання димових газів водою при роботі теплогенераторів сприятиме підвищенню екологічної безпеки навколишнього середовища.

Так, орієнтовні прямі втрати металу внаслідок корозії труб першого контуру типової котельні середньої потужності (об'єм першого контуру тепломережі – 15 м<sup>3</sup>), оснащеної контактними теплогенераторами складають (в цінах 2014 р.):

- вартість 1 т Труб Ø 108x3,5 мм = 11 300 грн.;
- термін служби трубопроводів без захисту (швидкість корозії більше 3 мм/рік) – один опалювальний сезон.

При застосуванні захисту (швидкість корозії не більше 0,05 мм/рік) термін служби трубопроводів збільшується у 10 разів (до 10 років).

Орієнтовна загальна вартість комбінованого методу захисту трубопроводів першого контуру (об'ємом системи 15 м<sup>3</sup>) типової котельні середньої потужності складає:

- часткова нейтралізація кислот вапняним молоком –106 грн.
- вартість інгібітору на 15 м<sup>3</sup> об'єму першого контуру – 35,1 грн.
- вартість 10,9 кг цинку при розчиненні 50 мА на 15 м<sup>3</sup> системи  $36 \cdot 10,9 = 392,4$  грн.;
- амортизаційні витрати труб першого контуру  $11\ 300/10 = 1130$  грн.;
- амортизаційні витрати обладнання (дозатор, джерело струму)  $(8000 + 1100)/10 = 910$  грн.

Всього – 2573,5 грн/рік

Ефект від застосування комбінованого захисту  $11\ 300 - 2573,5 = 8726,5$  грн/рік.

Термін окупності становить 3,5 міс.

#### 7. **Потенційні користувачі** (галузі, міністерства, відомства, підприємства, організації).

Потенційні користувачі розробки – галузь комунального господарства, а саме підприємства, що планують перехід на ефективні енергозберігаючі апарати для контактного нагріву води. Розробка буде актуальною для декількох суміжних галузей, наприклад, теплоенергетики, рециркуляційних охолоджувально-нагрівальних систем хімічної, нафтохімічної промисловості, металургії, а також у виробництві будівельних матеріалів.

Результати виконаного проекту можуть застосовуватися в декількох суміжних галузях науки і техніки, таких як теплоенергетика, комунальне господарство, оборотні охолоджуючі системи хімічної, нафтохімічної промисловості, металургії. Зокрема, розроблені способи захисту від корозії можуть бути впроваджені на підприємствах КП «Теплопостачання» м. Одеса; АК „Київміськбуд”, НП ТОВ ”ЛОТА”, НВФ «Ганза», ТОВ „Комінвест”, Гідротермінжинірінг, Інтерпроект, Енергія 97.

#### 8. **Стан готовності розробки** (лабораторний або промисловий зразок, технічна документація, бізнес-план, готова до впровадження).

Розроблені технологічні рекомендації щодо ефективного застосування комбінованого захисту маловуглецевої сталі у системах теплопостачання з контактними теплогенераторами. Можлива розробка дослідно-промислових зразків нового устаткування, яке може бути використане при впровадженні запропонованого способу комбінованого захисту від корозії системи трубопроводів з контактними водонагрівачами.

#### 9. **Існуючі результати впровадження.**

Співробітниками кафедри ТЕХВ спільно з фахівцями ТОВ «Глобал менеджмент корпорейшн» розроблені установки магнієвого захисту ЩИТ-1, ЩИТ-2 для систем гарячого водопостачання житлових будинків. Випуск дослідних партій установок типу ЩИТ налагоджено на ТОВ «Глобал менеджмент корпорейшн». Всього випущено та передано на впровадження різним будівельним фірмам за 2013 р. 30 установок.

**Основні положення роботи використані в учбовому процесі** при проведенні практичної роботи «Моделювання корозійної системи в умовах контактного нагріву води. Дослідження динаміки корозійного процесу методом поляризаційного опору. Обробка даних математичними методами» в курсі «Методи дослідження електрохімічних систем і процесів», частина 2.

##### **Підготовка наукових кадрів:**

- захищена дисертація на здобуття наукового ступеню кандидата технічних наук (виконувалась у ІЕЗ ім. Патона) “Створення наукових основ і технічних засобів дослідження, оцінки і прогнозування стресс-корозійного руйнування магістральних газопроводів”. Автор – Клименко А. В, науковий керівник – д.т.н., проф. Герасименко Ю.С.

- 14.10.2014 р. подана до спеціалізованої ради Д 26.002.13 дисертація на здобуття ступеня кандидата технічних наук: Васильєв Г.С. «Моніторинг корозії та її гальмування

компонентами корозійного середовища в системах гарячого водопостачання», науковий керівник – д.т.н., проф. Герасименко Ю.С.

#### 10. Назва підрозділу, телефон, e-mail.

Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”, хіміко-технологічний факультет, кафедра технології електрохімічних виробництв.

Тел.: (044) 454-97-37, e-mail: [donchenko@xtf.kpi.ua](mailto:donchenko@xtf.kpi.ua) [gerasimenko@xtf.kpi.ua](mailto:gerasimenko@xtf.kpi.ua)

#### 11. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання (вагомі): (монографії, підручники, посібники, наукові статті, дисертації, інші публікації).

Наукові статті:

1. Донченко М.І., Герасименко Ю.С., Білоусова Н.А., Срібна О.Г., Редько Р.М., Васильєв Г.С. Комбінований захист маловуглецевої сталі у воді з надлишком діоксиду вуглецю // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2013. – № 13(202). – С. 113-119.
2. Васильєв Г.С., Бровченко А.В., Герасименко Ю.С. Вплив продуктів корозії на вимірювання поляризаційного опору у холодній водогінній воді // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2013. – № 13(202). – С. 201-211.
3. G. Vasyliiev, A. Brovchenko, Y. Herasymenko COMPARATIVE ASSESSMENT OF CORROSION BEHAVIOUR OF MILD STEELS 3, 20 AND 08KP IN TAP WATER // CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY. - 2013. - Vol. 7. - No. 4. - P. 477-482.
4. Vasyly'ev H. S. Measurement of polarization resistance with computer logging of results / H. S. Vasyly'ev // Materials Science – 2013, – Vol. 48., № 5 – С. 694-696.
5. Герасименко Ю.С. Розвиток електрохімічних методів вимірювання швидкості корозії металів / Герасименко Ю.С., Білоусова Н.А., Васильєв Г.С., Васильєва С.М., Клименко А.В., Вишневська Ю.П. // Наукові вісті НТУУ «КПІ», 2013, № 6. – с. 89- 102.
6. Донченко М.І. Комбінований захист маловуглецевої сталі у воді з надлишком діоксиду вуглецю/ М.І. Донченко, Ю.С. Герасименко, Н.А. Білоусова, О.Г. Срібна, Р.М. Редько, Г.С. Васильєв // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, - Луганськ, 2013. - № 13.- С. 113 – 119.
7. Vasyliiev G. S. Study of the Anticorrosion Properties of Carbonate Deposits to Protect Low-Carbon Steel from the Action of Tap Water / G. S. Vasyliiev, Yu. S. Gerasimenko, S. K. Poznyak, L. S. Tsybul'skaya // Russian Journal of Applied Chemistry – 2014, -Vol. 87., N. 4. – pp. 450-455.
8. Васильєв Г.С. Система автоматизованого корозійного моніторингу трубопроводів гарячого водопостачання багатоповерхового житлового будинку / Васильєв Г.С., Герасименко Р.Ю., Герасименко Ю.С. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. «Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів», спец. випуск №10 – 2014, – №10, – С.487-493.
9. Герасименко Ю.С. Корозія та захист маловуглецевої сталі у воді з розчиненими агресивними газами, утвореними при згоранні твердого палива / Герасименко Ю.С., Донченко М.І., Білоусова Н.А., Редько Р.М. //«Фізико-хімічна механіка матеріалів». Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів. – Львів, 2014. – Спец. вип.. - № 10. – т.2. – С. 625-630.
10. Прокоф'єва Г.М. Антикоровісні технічні мийні засоби поліфункціональної дії / Прокоф'єва Г.М., Сударушкіна Т.В., Білоусова Н.А., Савічева К.Ю. // “Фізико-хімічна механіка матеріалів ”. Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів. – Львів, 2014. – Спец. вип. № 10, т.2, с.455-457.
11. Белоусова Н.А., Донченко М.И., Герасименко Ю.С. Электрохимическая модификация поверхности стали для защиты от коррозии в водной среде. 1. Влияние продуктов растворения электроотрицательных металлов – Al, Zn, Mg// (16 стор. у друку)

12. Фото або слайди презентації розробки в електронному вигляді (рекламного характеру).



Лабораторна установка для проведення корозійних випробувань у трубопроводі з датчиками для вимірювання швидкості корозії і швидкості потоку води, яка моделює умови насичення води вуглекислим газом при спалюванні природного газу.



Датчики з електродами після корозійних випробувань : 1 – без захисту; 2 – захист інгібітором ІКВС-2; 3 – комбінований захист з інгібітором ІКВС-2 і анодним розчиненням алюмінію.