

Високоєфективна модифікація поверхні металу екологічно-безпечними сполуками для надання нових функціональних властивостей

Высокоэффективная модификация поверхности металла экологически безопасными соединениями для предоставления новых функциональных свойств

Highly efficient modification of the metal surface with environmentally friendly compounds to provide new functional properties

- 1. Номер державної реєстрації – № 0117U003854**
- 2. Науковий керівник к.х.н., доц. Жук Т.С., Жук Т.С., Zhuk Tatiana S.**
- 3. Суть розробки, основні результати.**

(укр.) Отримані екологічно-безпечні сполуки (органічні сполуки з рослинних екстрактів) для формування пасиваційного шару та модифікації металевих поверхонь, що відповідають світовим тенденціям щодо концепції впровадження сталого розвитку “зеленої” хімії та “зеленої” економіки для підприємств.

- Вперше виявлені антикорозійні та антискалантні властивості спиртових екстрактів відходів агро-промислового комплексу. Ці властивості виявляють, зокрема, екстракти ріпаку та редьки за рахунок наявності у складі екстрактів природних полімерів (ізотіоціанатів ~ 40%). Полімери утворюють на поверхні металу захисний шар, що виступає бар'єром для доступу кисню та іонів солей твердості і, таким чином, перешкоджає корозії та осадженню накипу.

- Розроблені композиційні суміші рослинних екстрактів (жмих винограду) із вмістом карбофункціональних алкоксиланів, що відрізняються здатністю формувати “смарт-наноструктури”, та забезпечують високі протикорозійні властивості покриттів. Доведено, що кінетика процесу формування може мати «Self-Assembled» характер. Товщина захисних плівок становить від 200 нм до 800 нм в залежності від модифікуючого реагенту, межі поділу фаз у системах: рідина/тверде тіло, газопарова фаза/тверде тіло.

- Розроблено установку для дослідження антискалантних властивостей, що дозволяє проаналізувати ефективність реагентів саме для запобігання поверхневому накипоутворенню, а також значно прискорює тривалість отримання результату порівняно із відомими методиками. Використання розробленої установки дозволяє оцінювати одночасно антискалантні властивості реагентів та блокувальні властивості поверхневих шарів.

- Встановлено режими ультразвукової обробки середовища, за яких відбувається посилення протикорозійних властивостей карбонатних осадів на поверхні металу. Зокрема встановлено, що ультразвукова обробка з інтенсивністю 2-4 Вт/см² в процесі формування шару осаду підвищує його захисні властивості у 3-5 разів, зменшує тривалість формування захисного шару у 2 рази та зменшує його товщину. На основі отриманих даних розроблено технологічні рекомендації по ультразвуковій обробці промислових теплообмінників для захисту від накипу та корозії.

- Розроблено лабораторний зразок ультразвукового апарата для модифікації поверхневих шарів на поверхні металу для протикорозійного захисту теплообмінних поверхонь в умовах накипоутворення.

(рос.) Получены экологически безопасные соединения (органические соединения из растительных экстрактов) для формирования пассивационного слоя и модификации металлических поверхностей, соответствующие мировым тенденциям по концепции внедрения устойчивого развития "зеленой" химии и "зеленой" экономики для предприятий.

- Впервые обнаружены антикоррозийной и антискалантные свойства спиртовых экстрактов отходов агро-промышленного комплекса. Эти свойства проявляют, в частности,

экстракты рапса и редьки за счет наличия в составе экстрактов природных полимеров (изоотиоцианатив ~ 40%). Полимеры образуют на поверхности металла защитный слой, который выступает барьером для доступа кислорода и ионов солей жесткости и, таким образом, препятствует коррозии и осаждению накипи.

- Разработаны композиционные смеси растительных экстрактов (жмых винограда) с содержанием карбофункциональных алкоксисиланов, отличающиеся способностью формировать "смарт-наноструктуры", и обеспечивают высокие антикоррозионные свойства покрытий. Доказано, что кинетика процесса формирования может иметь «Self-Assembled» характер. Толщина защитных пленок составляет от 200 нм до 800 нм в зависимости от модифицирующего реагента, границы раздела фаз в системах: жидкость / твердое тело, газопаровых фаза / твердое тело.

- Разработана установка для исследования антискалантных свойств, позволяет проанализировать эффективность реагентов именно для предотвращения поверхностного накипеобразований, а также значительно ускоряет продолжительность получения результата по сравнению с известными методиками. Использование разработанной установки позволяет оценивать одновременно антискалантные свойства реагентов и блокировочные свойства поверхностных слоев.

- Установлено режимы ультразвуковой обработки среды, при которых происходит усиление антикоррозионных свойств карбонатных осадков на поверхности металла. В частности установлено, что ультразвуковая обработка с интенсивностью 2-4 Вт/см² в процессе формирования слоя осадка повышает его защитные свойства в 3-5 раз, уменьшает продолжительность формирования защитного слоя в 2 раза и уменьшает его толщину. На основе полученных данных разработаны технологические рекомендации по ультразвуковой обработке промышленных теплообменников для защиты от накипи и коррозии.

- Разработан лабораторный образец ультразвукового аппарата для модификации поверхностных слоев на поверхности металла для противокоррозионной защиты теплообменных поверхностей в условиях накипеобразования.

(eng.) Obtained ecologically safe compounds (organic compounds from plant extracts) for the formation of a passivation layer and modification of metal surfaces that meet global trends in the concept of sustainable development of "green" chemistry and "green" economy for enterprises.

- For the first time anticorrosive and antiscalant properties of alcohol extracts of waste of agro-industrial complex are revealed. These properties are revealed, in particular, for rapeseed and radish extracts due to the presence of natural polymers in the extracts (isothiocyanates ~ 40%). The polymers form a protective layer on the metal surface, which acts as a barrier to the access of oxygen and ions of the hardness salts, and thus prevents corrosion and scale deposition.

- Developed composite mixtures of plant extracts (grape cake) with the content of carbofunctional alkoxy silanes, characterized by the ability to form "smart nanostructures" and provide high anti-corrosion properties of coatings. It is proved that the kinetics of the formation process can be "Self-Assembled". The thickness of the protective films is from 200 nm to 800 nm depending on the modifying reagent, the phase boundary in the systems: liquid / solid, gas-vapor phase / solid.

- The modes of ultrasonic treatment of the environment at which there is a strengthening of anticorrosive properties of carbonate deposits on a metal surface are established. In particular, it was found that ultrasonic treatment with an intensity of 2-4 W/cm² during the formation of the sediment layer increases its protective properties by 3-5 times, reduces the duration of the formation of the protective layer by 2 times and reduces its thickness. Based on the obtained data, technological recommendations for ultrasonic treatment of industrial heat exchangers for protection against scale and corrosion have been developed.

- The installation to investigate antiscalant properties is developed that allows to analyze efficiency of reagents for prevention of scale formation, and also considerably accelerates duration of receiving result in comparison with known techniques. The use of the developed installation

allows to evaluate both the antiscalant properties of the reagents and the blocking properties of the surface layers.

- The laboratory sample of the ultrasonic device for modification of surface layers on a metal surface for anticorrosive protection of heat exchange surfaces in the conditions of scale formation is developed.

4. Наявність охоронних документів на об'єкти права інтелектуальної власності – не має.

5. Порівняння зі світовими аналогами.

Розроблені модифікуючі агенти за рахунок багатокomпонентного складу відрізняються мультифункціональністю дії і широким спектром властивостей (інгібуючі, антискалантні). Переваги запропонованих модифікаторів перед закордонних реагентами полягають в тому, що аналоги містять у своєму складі фосфор-органічні сполуки, молібдати та складні полімери, що по-перше, не відповідає сучасній тенденції щодо застосування переважно екологічних підходів у технологіях, а по-друге має високу вартість та не завжди високу ефективність. Проведено порівняльні дослідження ефективності запропонованих реагентів з вітчизняними аналогами, а саме продукції типових промислових реагентів серії «CG», що є розробкою проектно-інжинірингової компанії АКВА-ХОЛДИНГ (м. Дніпро) та компанії INTS WATER (Великобританія). Використання розроблених підходів модифікації поверхонь екологічно-безпечними органічними сполуками не поступаються ефективністю дії промисловим аналогам серії «CG». Порівнюючі розроблені методи з комплексними реагентами для інгібування корозії та солевідкладення, відмінними рисами є екологічність та економічність.

6. Економічна привабливість для просування на ринок.

Застосування розробленої технології модифікації поверхні з парогазової фази дозволяє продовжити термін зберігання та експлуатації металевих виробів у 3-5 разів за рахунок формування на поверхні металу адсорбційного шару з летких сполук органічної природи. Застосування ультразвукової модифікації поверхні дозволяє підвищити ефективність теплообміну до 40%, при цьому швидкість корозії теплообмінної поверхні знижується у 2-4 рази. Формування захисного шару відбувається із природних компонентів корозійного середовища, а саме наявних у воді солей твердості. Введення ультразвуку веде до модифікації карбонатного осаду, кристали утворюються більш дрібні, мають вищі захисні властивості і не перешкоджають теплообміну.

7. Потенційні користувачі результатів:

- Підприємства металургійного профілю, що займаються виготовленням та зберіганням металопрокату або виробів з металу.

- Підприємства енергетичної галузі, що експлуатують теплові мережі, мережі гарячого водопостачання та опалення.

- Комунальні підприємства, ОСББ у сферу обслуговування яких входять внутрішньобудинкові мережі, індивідуальні теплові пункти житлових будинків.

8. Стан готовності розробки.

Розроблений та виготовлений лабораторний зразок ультразвукового апарата, відпрацьовані відповідні технологічні рекомендації із застосування інгібіторів корозії на основі рослинної сировини для захисту виробів з металу, а також для застосування ультразвукових апаратів на теплообмінниках систем гарячого водопостачання. Потребує подальшої розробки конструкція ультразвукового апарата, а також визначення необхідної потужності в залежності від типу теплообмінника.

9. Існуючі результати впровадження.

Результати роботи апробовано потенційними користувачами, які можуть бути потенційними замовниками розробленої наукової продукції. Заключні договори про виконання науково-дослідних робіт, отримано акти промислових випробувань.

- ТОВ «ГАНТИКОР». Договір №11-18/2018 «Дослідження впливу ультразвуку на накипоутворення з водогінної води» (ТОВ «ГАНТИКОР»). ЄДРПОУ 39848877, вул. Залізнична, 5. м. Ковель, Волинська область, Україна, 45000, Р/р ; 2600901632937 Банк ПАТ «KREDOBANK», МФО 325365; ПІН 398488703175

- № 28-17 «Визначення ефективності інгібіторів корозії та солевідкладення реагентів ITS WATER™». Товариство з додатковою відповідальністю «Пологівський хімічний завод «Коагулянт», 70605, Запорізька область, м. Пологи, вул. Лесі Українки, 243. р/р 26003001347255 в АТ «ОТП Банк», м. Київ, МФО 300528, ЄДРПОУ 03327724, ПІН 033277208155

10. Назва підрозділу, телефон, e-mail:

КПІ ім. Ігоря Сікорського, Хіміко-технологічний факультет, 096-924-9888, g.vasyliiev@kpi.ua

11. Фото випробувань ультразвукового апарата:



12. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання.

1. Vasyliiev, G., Vasyliieva, S., Novosad, A., Gerasymenko, Y. (2018). Ultrasonic modification of carbonate scale electrochemically deposited in tap water // Ultrasonics Sonochemistry. – 2018. – V. 48. – p. 57-63.

2. Vasyliiev, G.S., Novosad, A.A., Pidburtnyi, M.O., Chyhryn O. M. Influence of Ultrasound Vibrations on the Corrosion Resistance of Heat-Exchange Plates Made of AISI 316 // Materials Science. – 2019. – pp.1-7.

3. Vasyliiev, G.S. Adaptation of the Method of Polarization Resistance to the Evaluation of Corrosion Rate in the Formation of Deposit of Difficultly Dissolved Iron Oxides // Materials Science. – 2019. – pp.1-6.

4. V.I. Vorobyova, M.I. Skiba, A.S. Shakun and S.V. Nahirniak Relationship between the inhibition and antioxidant properties of the plant and biomass wastes extracts – A Review / Int. J. Corros. Scale Inhib., 2019, 8, no. 2, 150–178.

5. Lopatina, Y.Y., Adsorption of hexacontane on atomically-flat surfaces of graphite and Au(111) / Lopatina, Y.Y., Marchenko, A.A. // Thin Solid Films, 665, 2018, P. 164-167

6. Vorobyova V., Skiba, M. Apricot cake extract as corrosion inhibitor of steel: chemical composition and anti-corrosion properties, Chemistry journal of Moldova. – 2019 – Vol. 14 (1) – P. 77-87.

7. Ya.Yu. Lopatina, V.I. Vorobyova, A.A. Fokin, P.R. Schreiner, A.A. Marchenko, T.S. Zhuk Structures and Dynamics in Thiolated Diamantane Derivative Monolayers, J. Phys. Chem., 2019, 123, 45, 27477-27482

8. V. Vorobyova, A. Shakun, O. Chygyrynets', M. Skiba. Determination of the chemical composition of the extract of apricot pomace (*Prunus armeniaca L.*). Chemistry & chemical technology. 2019. Vol. 13, No. 3, pp. 391–398.

9. V. Vorobyova, M. Skiba. Apricot pomace extract as natural corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M NaCl solution: a combined experimental and theoretical approach. Chemical Technology and Metallurgy 55, 1, 2020, 210-222.

10. G. Vasyliiev, V. Vorobyova, T. Zhuk, Raphanus sativus L. Extract as a Scale and Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Tap Water / Journal of Chemistry Article ID 5089758.

11. G Vasyliiev, S Vasyliieva, Anticorrosion Behaviour of Calcareous Deposits Formed on Steel Heat-Exchange Surfaces / Advances in Materials Science and Engineering, 2020 Article ID 8695308. <https://doi.org/10.1155/2020/8695308>

12. G.S Vasyliiev, Corrosion Localization Analysis in T-Shape Pipe Junction Based on Multielectrode Current Measurements / Advances in Materials Science and Engineering, 2020 Article ID 7267808. <https://doi.org/10.1155/2020/7267808>

13. Васильєв Г.С., Герасименко Ю.С. Розвиток методу поляризаційного опору та побудова на його основі приладів корозійного контролю // Київ: Політехніка, 2019. – 288 с.

14. Zhuk T., Vorobyova V., M. Skiba (2018) By-products of apricot processing as a source of functional compounds: antioxidants and inhibitor of corrosion. Scientific development and achievements: monograph [Text]. LP22772, 20-22 Wenlock Road, London, N1 7GU, 2018, volume 4, P. 209-221

15. Vorobyova V., Skiba M., Shakun A. Characterising the phytochemical, antioxidant and inhibition properties of the apricot pomace extract (*Prunus armeniaca l.*) // Innovations in science: The challenges of our time. ISBN 978-77192-422-1. Accent Graphics Communications and Publishing, 1807-150, Charlton st. East, Hamilton, Ontario, Canada., 2018 – P. 508-514.

16. Васильєва С.М. Захист від корозії теплообмінного обладнання в умовах накипоутворення із застосуванням ультразвукової обробки : дис. канд. техн. наук : 05.17.14 – хімічний опір матеріалів та захист від корозії / Васильєва Світлана Михайлівна – Київ, 2020.

13. Ключові слова розробки: ультразвук, накип, корозія, інгібітор, захист, антискалант.