

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

**Васильєв Георгій Степанович**



УДК 620.193, 620.197

**КОМПЛЕКСНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ КОРОЗІЙНОБЕЗПЕЧНОЇ  
ЕКСПЛУАТАЦІЇ СИСТЕМ ТЕПЛОДОПОСТАЧАННЯ ЖИТЛОВО-  
КОМУНАЛЬНОЇ ІНФРАСТРУКТУРИ**

Спеціальність 05.17.14 – хімічний опір матеріалів та захист від корозії

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня

доктора технічних наук

Київ – 2023

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технології електрохімічних виробництв Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

**Офіційні  
опоненти:**

доктор технічних наук, член-кореспондент НАН України,  
професор

**Хома Мирослав Степанович**

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН  
України, заступник директора з наукової роботи

доктор технічних наук, професор

**Штефан Вікторія Володимирівна**

Національний технічний університет «Харківський  
політехнічний інститут», МОН України,

завідувач аспірантури

доктор технічних наук, професор

**Курмакова Ірина Миколаївна**

Національний університет «Чернігівський колегіум» імені  
Т.Г. Шевченка, МОН України,

завідувач кафедри хімії, технологій та фармацевції

Захист відбудеться «20» квітня 2023 р. о 14:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.24 при Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37, корп, 1, ауд. 05.

З матеріалами дисертації можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (03056, Київ-56, пр. Перемоги 37).

Захист транслюватиметься на КПМедіа – офіційному  
youtube-каналі КПІ ім. Ігоря Сікорського:

<https://www.youtube.com/playlist?list=PLj5NByUcaAvYN-FHLzm-nKnhvxYISr7V0>



Автореферат розіслано «13» березня 2023 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої  
ради Д 26.002.24



Наталія ДОРОГАНЬ

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Україна є однією з найбільш металонасичених держав Східної Європи. В Україні експлуатується близько 36 млн.т. металевих конструкцій, введених в дію в основному в 60-80 роках минулого століття, але рівень їх довговічності та надійності значно поступається рівню, якого вже досягнула більшість промислово розвинутих країн. Внаслідок корозійного руйнування стан основних фондів у галузях економіки є критичним, що призводить до значних матеріальних втрат.

Питання захисту металофонду України від корозії розглядалося Міжвідомчою комісією з питань науково-технологічної безпеки при Раді національної безпеки і оборони України. Комісія відмітила його незадовільний стан за рівнем корозійної захищеності, довговічності та надійності. Це зумовлює критичний стан основних виробничих фондів у провідних галузях промисловості, агропромислового комплексу, системах життєзабезпечення, загострення проблеми підтримання у належному технічному стані ядерних об'єктів на території України. Висока зношеність основних засобів в основних видах економічної діяльності становить загрозу у сфері виробничої безпеки відповідно до статті 10 розділу 1 “Стратегії економічної безпеки України на період до 2025 року”.

Значне місце в металофонді України займають трубопроводи та обладнання житлово-комунальної інфраструктури. До них відносяться теплові мережі, зовнішні та внутрішні системи трубопроводів господарсько-питного тепловодопостачання. Близько 15 % (17 тис. км) теплових та водопровідних мереж знаходяться в аварійному стані і потребують заміни, що призвело до зростання кількості аварій у комунальному господарстві населених пунктів. Протяжність магістральних і розподільчих теплових мереж в Україні становить 24,3 тис. км в двотрубному обчисленні. Стан більшості тепломереж незадовільний, понад 28 % тепломереж експлуатуються понад 25 років, 43 % – понад 10 років і лише 29 % тепломереж мають термін експлуатації менше 10 років.

Закладені ще в минулому столітті теплові мережі розраховані на використання теплоносія після водопідготовки, що включає пом'якшення та деаераування. Зміни в енергетичному становищі України, здорожчання газу призводить до того, що теплогенеруючі компанії змушені зменшувати температуру теплоносія. При цьому ефективність деаерації знижується, а швидкість корозії зростає. Іншою проблемою є застарілість обладнання для пом'якшення води. Через високі капітальні витрати на його заміну ряд малих котельних експлуатується без водопідготовки, що веде до утворення накипу на поверхнях нагріву і перевитраті дорогого теплоносія – газу. Традиційні методи водопідготовки в цих умовах вже не можуть становити основу захисту і актуальним завданням є пошук альтернативних підходів до водопідготовки.

Прискорення корозійних процесів та осадження накипу в котлах також може бути спричинено потраплянням в теплову мережу води із систем водопостачання житлових будинків. Нагрівання води здійснюється в центральних або індивідуальних теплових пунктах, де сьогодні встановлюються

сучасні пластинчаті теплообмінники. Проте і вони вкрай вразливі до пітингової корозії, яка викликає наскрізні корозійні пошкодження за 1-2 роки експлуатації при нормативному терміні у 25 років.

Розвиток багатопверхового будівництва в останні два десятиліття негативно позначився на якості водопостачання. Використання трубопроводів із попередньо нанесеним захисним покриттям не здатне забезпечити надійний захист від корозії. Мешканці сучасних квартир вже за 1-2 роки експлуатації нового житла зіштовхуються із проблемою забруднення гарячої води продуктами корозії, появою кольору, запаху у воді. Ці проблеми викликані як низькою якістю захисних покриттів, порушенням технології їх нанесення, так і відсутністю нормативно встановлених правил проектування та режимів експлуатації водопровідних мереж. З часом ці проблеми переходять у наскрізні корозійні ураження, виникають аварії. Санітарні та екологічні обмеження не дозволяють використання інгібіторів корозії в системах господарсько-питного водопостачання, тому актуальним є пошук та впровадження ефективних протикорозійних заходів без порушення складу води.

#### **Зв'язок роботи з науковими напрямами, планами, темами.**

Дисертаційна робота виконана на кафедрі технології електрохімічних виробництв Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» згідно з планами держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: № 2827п «Комплексне фізико-хімічне гальмування корозійних процесів і підвищення ефективності теплообміну у водному середовищі для енергозбереження ресурсів України» (2015-2016 рр., номер державної реєстрації 0115U002324), № 2044 «Високоєфективна модифікація поверхні металу екологічно-безпечними сполуками для надання нових функціональних властивостей» (2017-2020 рр., номер державної реєстрації 0117U003854).

**Мета і завдання дослідження.** Мета роботи – розробити методи впливу на корозійне середовище, як складову корозійної системи, які дозволять комплексно вирішити проблеми корозії і відкладень у теплових мережах, теплових пунктах та системах тепловодопостачання житлової інфраструктури.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішувались наступні **завдання**:

1) Дослідити електрохімічну активність продуктів корозії, що можуть утворюватися на датчиках корозії, в залежності від умов їх експлуатації та розробити конструкцію датчика корозії, що ефективно працює в умовах утворення електрохімічно активних продуктів корозії.

2) Розробити та випробувати систему корозійного моніторингу для теплових мереж, яка дозволить визначати миттєву швидкість корозії, з метою контролю ефективності протикорозійних реагентів.

3) Провести випробування реагентної водопідготовки з використанням засобів корозійного контролю в реальній тепловій мережі та з'ясувати її ефективність, а також особливості переведення водно-хімічного режиму з традиційного на реагентний.

4) Провести пошук потенційних джерел інгібіторів серед відходів агропромислового комплексу. Дослідити та визначити протикорозійну і протинакипну ефективність екстрактів рослинної сировини для їх застосування в якості інгібіторів корозії та утворення накипу у теплових мережах.

5) Дослідити вплив ультразвукової вібрації на підвищення стійкості пластинчатих теплообмінних апаратів до пітингової корозії. Встановити ефективність вібрації для пригнічення пітингу, радіус поширення вібрації, на якому відбувається пригнічення його росту, та механізм впливу вібрації на пітинг.

6) Провести випробування протинакипної ефективності ультразвуку різної потужності в умовах роботи пластинчатого теплообмінника.

7) Встановити вплив швидкості потоку та об'єму підживлення системи гарячого водопостачання на формування і захисні властивості природних осадів продуктів корозії на внутрішній поверхні труб.

8) Визначити вплив розподілу потоків та швидкості руху води на роботу аераційних пар в поворотах і з'єднаннях труб в системі гарячого водопостачання, визначити найбільш безпечні режими роботи.

9) Дослідити ефективність поширення захисного потенціалу та модифікації карбонатних осадів при анодному розчиненні магнію в умовах роботи системи гарячого водопостачання.

10) Внести зміни до нормативних документів, що регламентують будівництво та експлуатацію систем господарсько-питного водопостачання, комунального теплопостачання в частині корозійного контролю і протикорозійного захисту на основі результатів досліджень і розробок даної роботи.

**Об'єкт дослідження.** Процеси внутрішньої корозії у трубопроводах теплових мереж, трубопровідних мереж житлових будинків, теплообмінних апаратах систем господарсько-питного тепловодопостачання.

**Предмет дослідження.** Гальмування корозії об'єкта шляхом впливу на його поверхню через формування фазових шарів із корозійного середовища і фізичних полів.

**Методи дослідження.** Для дослідження процесів корозії маловуглецевих сталей застосовувалися поляризаційні методи: прямої поляризації та поляризаційного опору. Результати перевіряли методом масометрії. Для дослідження корозійної стійкості легованих сталей використовували методи потенціостатичної, гальваностатичної та потенціодинамічної поляризації. Процеси утворення накипу вивчали із застосуванням методів зсуву вуглекислової рівноваги за рахунок електровідновлення кисню, а також метод термічної кристалізації. Для аналізу фазових шарів на поверхні металу використовували методи ІЧ-спектроскопії, рентгенофлюорисцентного та рентгенофазового аналізу. Морфологію поверхні та осадів досліджували методами скануючої електронної мікроскопії. Для прогнозування фізико-хімічних процесів використовували методи комп'ютерного моделювання із застосуванням Comsol Multiphysics.

### **Наукова новизна отриманих результатів:**

1) Створені комплексні науково-обґрунтовані підходи підвищення корозійної безпеки систем тепловодопостачання, засновані на розробці ефективних методів контролю та антикорозійного захисту металевого обладнання, виявленні ефективних способів водопостачання і зниження агресивності середовища, зменшенні осадження накипу в реальних умовах їх експлуатації.

2) Визначено, що у холодній водогінній воді на сталі 20 формуються електрохімічно активні продукти корозії, що призводить до отримання завищених даних швидкості корозії при використанні поляризаційних методів вимірювання. Продемонстровано зв'язок між фазовим складом продуктів корозії, умовами експлуатації сталі та їх електрохімічною активністю, що дає можливість контролю за впливом електрохімічної активності на визначення поляризаційного опору за величиною електродного потенціалу (за наявності електрохімічно активних продуктів корозії потенціал сталі знаходиться на рівні  $-250$  мВ/н.в.е., тоді як зниження електрохімічної активності веде до підвищення потенціалу до  $-180$  мВ/н.в.е.). Електрохімічна активність продуктів корозії обумовлена наявністю у шарі осаду сполук тривалентного заліза, які виступають деполіаризатором корозійного процесу. Частка електрохімічно активних продуктів корозії знижується при збільшенні температури води та швидкості потоку, внаслідок переважного утворення електрохімічно інертних осадів карбонату кальцію.

3) Вперше показано, що прикладення ультразвукової вібрації дозволяє підвищити корозійну стійкість легованих сталей марок AISI 304, 316. Вібрація торця сталевих пластин товщиною 0,4 мм частотою 28 кГц та потужністю 1,2 Вт призводить до зсуву потенціалу пітингу щонайменше на 120 мВ в анодний бік та знижує швидкість розчинення сталі в області пітингу до 30 разів.

4) Запропоновано механізм репасивації пітингів під дією ультразвукової вібрації, який полягає у вилученні продуктів корозії над зонами пітингу через погіршення їх адгезії до віброуючої поверхні. Відрив продуктів корозії відбувається тоді, коли сила інерції, що з'явилася під дією вібрації, перевищує силу адгезії. Рух електроліту, спричинений вібрацією, призводить до подальшого ослаблення адгезії продуктів корозії і сприяє проникненню свіжого насиченого киснем електроліту всередину пітингу, що призводить до швидкої репасивації активного металу. Низька потужність прикладеного ультразвуку не призводить до появи кавітації і руйнування пасивної плівки на поверхні металу не відбувається.

5) Визначено вплив режиму роботи системи гарячого водопостачання на утворення шару осаду, що здатний знижувати внутрішню корозію трубопроводів. Швидкість руху води в системах гарячого водопостачання слід підтримувати вище 0,3 м/с, а об'єм споживання системи гарячого водопостачання повинен становити не менше 30 % об'єму системи за годину. В цих умовах на поверхні сталі формуються кристалічні осадки оксогідроксиду заліза, які виступають бар'єром для доступу кисню до поверхні і швидкість корозії сталі знижується.

6) Поєднання цифрового комп'ютерного моделювання з аналоговим експериментальним дозволило створити електрохімічний метод визначення місць локалізації анодних зон в місцях з'єднання трубопроводів. Шляхом експериментальних амперометричних досліджень визначено оптимальну швидкість руху води – від 0,25 м/с до 0,35 м/с, та співвідношення потоків, які змішуються або розділяються (1:1). З'ясовано, що ці умови мінімізують негативний вплив пар диференційної аерації на прискорення локального руйнування анодних ділянок трубопроводів, що дозволяє знизити швидкість корозії у 3-5 разів.

7) Визначено параметри роботи електролізерних установок з магнієвим анодом, що застосовують для захисту трубопроводів систем гарячого водопостачання від внутрішньої корозії. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено, що область катодного захисту при анодному розчиненні магнієвого електрода у трубопроводах систем гарячого водопостачання не поширюється за межі установки. Захист системи забезпечується формуванням стійких фазових шарів на поверхні кородуючого металу із компонентів корозійного середовища під впливом продуктів анодного розчинення магнію.

8) Показано, що екстракти продуктів переробки хрестоцвітів виявляють антискалантні та протикорозійні властивості. Найбільшу ефективність виявляє екстракт редьки кормової (*Raphanus sativus L.*), при додаванні якого до води системи опалення у кількості 1 мл/л знижується накипоутворення на 78,7% та корозія на 75%. Доведено, що цей ефект досягається за рахунок формування на поверхні металу стійкої полімерної плівки, що блокує доступ до поверхні кисню, іонів кальцію та карбонату.

**Практичне значення одержаних результатів.** Встановлення впливу електрохімічної активності продуктів корозії на визначення поляризаційного опору дозволило розробити новий датчик швидкості корозії, ревізію якого можна проводити без зупинки трубопроводу. Розроблені сучасні мікропроцесорні корозиметри та система бездротової передачі результатів корозійного моніторингу скорочує тривалість визначення швидкості корозії в системі теплопостачання з 1 року до 1 хв. Розроблена технологія реагентної водопідготовки дозволяє замінити існуючу технологію пом'якшення та деаерування води, забезпечуючи нормативні показники швидкості корозії та утворення накипу і лише за операційними витратами є на 13% дешевшою.

Застосування ультразвукової вібрації в пластинчатих теплообмінниках теплових пунктів дозволяє комплексно вирішувати проблему пітингової корозії та осадження накипу. Подавлення пітингової корозії дозволяє попередити потрапляння хімічно не очищеної води із систем водопостачання житлових будинків до теплової мережі, запобігти розвитку корозійних процесів в теплових мережах, а також осадженню накипу в котлах. Вібраційне зменшення накипоутворення в теплообмінниках дозволяє підвищити їх теплову ефективність та збільшити тривалість роботи між очищенням.

Додержання визначених в роботі режимів циркуляції та водорозбору у системах гарячого водопостачання житлових будинків дозволяє знизити швидкість корозії трубопроводів із маловуглецевої сталі у 2-4 рази, підвищити якість води за показниками вмісту заліза, прозорості, запаху, кольору, смаку. Визначені режими роботи трубних з'єднань дозволяють мінімізувати вплив аераційних пар на прискорене корозійне руйнування та знизити швидкість корозії у 3-5 разів.

Основні результати роботи введено в нормативні документи, що регламентують будівництво та експлуатацію систем тепловодопостачання, зокрема в ДБН В.2.5-39:2008 «Інженерне обладнання будинків і споруд. Зовнішні мережі та споруди. Теплові мережі» (змiна №1 від 01.07.2018).

#### **Особистий внесок здобувача.**

Всі наукові результати, висновки і положення, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. Основний обсяг експериментальної роботи, розробка та конструювання лабораторних установок, проведення корозійно-електрохімічних експериментів, обробка та аналіз результатів, формулювання висновків та підготовка матеріалів до публікацій, виконані здобувачем особисто. У всіх наукових роботах, опублікованих у співавторстві, здобувач приймав участь у постановці задач, проведенні експериментальних досліджень і теоретичних розрахунків, аналізі і обговоренні отриманих результатів, оформленні матеріалів і написанні текстів статей. Основна частина результатів представлена здобувачем особисто на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях. Дисертаційна робота виконана на кафедрі технології електрохімічних виробництв КПІ ім. Ігоря Сікорського. Робота є результатом самостійних досліджень Васильєва Г.С.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертації доповідалися на наукових семінарах кафедри технології електрохімічних виробництв Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та були представлені на наступних міжнародних конференціях: Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів "Корозія-2016", "Корозія-2018", "Корозія-2020" (Львів 2016, 2018, 2020), Науково-технічна конференція молодих науковців і спеціалістів фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України «КМН-2017» (Львів 2017), Young scientists conference on material science and surface engineering "MSSE-2019", "MSSE-2021" (Львів 2019, 2021), VII Український з'їзд з електрохімії (Харків 2015), ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry «Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry» (Київ 2017, 2018, 2019), Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології» (Дніпро 2017, 2019), Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ 2016, 2018, 2020).

**Публікації.** За результатами досліджень опубліковано 41 наукову працю, у тому числі 1 монографію, 16 статей у наукових фахових виданнях (з них 14 статей у виданнях інших держав (6 статей у виданнях Q1, Q2), 2 у виданнях



України (1 з яких включено до категорії «А»), 1 патент на корисну модель, тези 21 доповіді в збірниках матеріалів конференцій, 2 підручники.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків (список публікацій за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації, зміна №1 до ДБН В.2.5-39, розрахунок економічного ефекту). Обсяг дисертації складає 365 сторінок. Робота містить 162 рисунки, 30 таблиць та 276 бібліографічних джерел.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету дослідження і задачі, вирішення яких необхідне для її досягнення, описано наукову новизну і практичне значення отриманих результатів. Наведено інформацію щодо зв'язку роботи з науковими темами та щодо апробації її результатів. Описано особистий внесок здобувача у публікації, в яких викладено основний зміст роботи.

У **першому розділі** роботи проведений детальний аналіз будови систем тепловодопостачання населених пунктів. Розглянуто види підведення теплової енергії до житлових будинків для потреб гарячого водопостачання та опалення, переваги та недоліки типових схем. Проведений детальний аналіз процесів внутрішньої корозії, що відбуваються в теплових мережах, теплообмінному обладнанні та внутрішньобудинкових мережах, в залежності від режиму роботи та складу води. Показано, що в усіх випадках корозію спричиняє розчинений у воді кисень, а характер руйнування залежить від режиму роботи системи. Розглянуто вплив складу води на осадження накипу на поверхнях нагріву, механізм цього процесу та економічні наслідки. Втрати палива від накипу становлять 1-3% на кожний міліметр товщини осаду. Проаналізовані традиційні методи боротьби з корозією та накипоутворенням: деаерування та пом'якшення води у теплових мережах, застосування труб із захисним покриттям та періодичне видалення осадів у системах гарячого водопостачання. Визначено принципові недоліки цих методів. Окреслено фізико-хімічні задачі, вирішення яких є необхідним для практичного впровадження технологій корозійного контролю та протикорозійного захисту.

У **другому розділі** наведено стислий опис використаних методів визначення швидкості корозії, елементного складу та структури поверхневих осадів, а також установок для проведення експериментів. Для дослідження процесів корозії маловуглецевих сталей застосовувалися поляризаційні методи: прямої поляризації та поляризаційного опору. Результати перевіряли методом масометрії. Дослідження корозійної стійкості легованих сталей здійснювали методами потенціостатичної, гальваностатичної та потенціодинамічної поляризації. Процеси утворення накипу вивчали із застосуванням методів зсуву вуглекислової рівноваги за рахунок електровідновлення кисню, а також метод термічної кристалізації. Для аналізу фазових шарів на поверхні металу використовували методи ІЧ-спектроскопії, рентгенофлюорисцентного та рентгенофазового аналізу. Морфологію поверхні та осадів досліджували

методами скануючої електронної мікроскопії. Прогнозування фізико-хімічних процесів використовували із застосуванням методів комп'ютерного моделювання в середовищі Comsol Multiphysics.

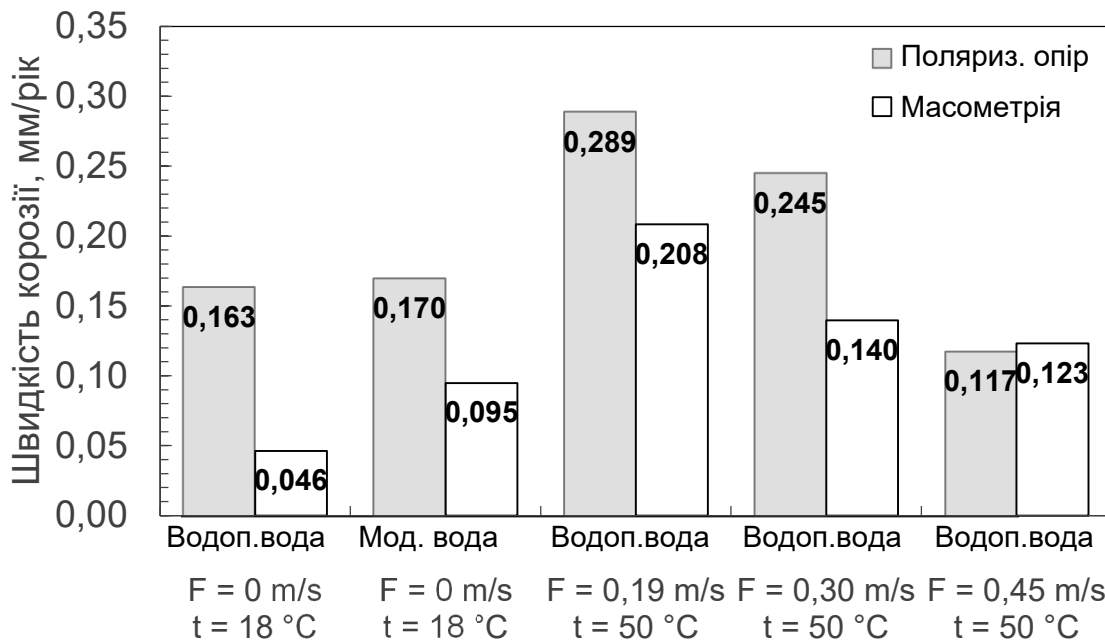
В третьому розділі описано застосування методу поляризаційного опору для корозійного моніторингу у системах тепловодопостачання. Попередні дослідження та досвід використання методу поляризаційного опору для визначення швидкості корозії сталі у воді з нейтральним рН показали, що значний вплив на точність результатів має наявність на поверхні електродів датчика корозії осадів продуктів корозії заліза, які виявляють електрохімічну активність. Визначення поляризаційного опору, зокрема за гальваностатичним принципом, коли через електрод пропускається імпульс постійного струму, призводить до меншої поляризації електроду, і, відповідно, вищого значення швидкості корозії. За можливості перебігу на поверхні електроду інших процесів, окрім процесу корозії, сила струму буде розподілятися між всіма електрохімічними процесами обернено до їх поляризаційного опору. Відповідно, визначена величина поляризаційного опору буде середньою між поляризаційним опором процесу корозії та електрохімічними перетвореннями в шарі продуктів корозії.

Застосування методу поляризаційного опору для корозійного моніторингу у водному середовищі, особливо для контролю ефективності реагентних методів протикорозійного захисту, потребує визначення впливу умов роботи датчика корозії (температури, швидкості потоку, складу води та тривалості роботи) на електрохімічну активність осадів на його поверхні. Для визначення впливу цих параметрів були проведені корозійні випробування у воді за відмінної температури (18-50) °С, швидкості потоку (0-0,45) м/с, складу води та різної тривалості – від 2 тижнів до 6 місяців (рис. 1). В ході випробувань визначали миттєву швидкість корозії методом поляризаційного опору, дійсну швидкість корозії ваговим методом, а також склад та структуру продуктів корозії методами SEM, XRD, FT-IR.

У холодній воді величина швидкості корозії мало змінюється в часі – в межах 0,1–0,2 мм/рік. В гарячій воді швидкість корозії змінюється з часом суттєво. В перші години експерименту вона дуже висока — більше 2 мм/рік. В подальшому, швидкість корозії швидко знижується і практично стабілізується на постійному рівні через 200-400 годин. Швидкість потоку води значно впливає на швидкість корозії. Найнижча корозія спостерігається за швидкості потоку 0,45 м/с. У холодній водогінній та модельній водах величини швидкостей корозії, визначених методом поляризаційного опору, майже не відрізняються та становлять  $0,14 \pm 0,02$  мм/рік, в той час, коли отримані ваговим методом, різні. Так, у водогінній воді середня швидкість корозії становить 0,046 мм/рік, тоді як у модельній – 0,095 мм/рік.

Рентгенофазовий аналіз показав, що осад містить оксиди та оксогідроксиди заліза, а також карбонат кальцію у формі кальциту. Найбільша кількість оксогідроксидів зафіксована у холодній модельній воді – 80% від кількості кристалічних продуктів корозії. У осаді, утвореному у гарячій воді, знайдено лише оксидні сполуки заліза –  $Fe_3O_4$ . Вміст карбонатів у холодній воді

– майже 94 %, у гарячій – частка карбонатів в осаді пропорційна швидкості потоку. При збільшенні швидкості потоку від 0,19 м/с до 0,45 м/с вміст карбонатів зростає з 27 до 67%. Дані ІЧ-спектроскопії осадів узгоджуються з результатами рентгенівської дифракції. Найбільшу кількість електрохімічно активних оксогідроксидів виявлено у холодній воді:  $\gamma$ -FeOOH лепідокроцит має смуги поглинання при 1022 та 744  $\text{см}^{-1}$  та  $\beta$ -FeOOH акагеніт – 665  $\text{см}^{-1}$ . У гарячій воді переважають електрохімічно інертні сполуки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – 587  $\text{см}^{-1}$ ,  $\alpha$ -FeOOH – 874  $\text{см}^{-1}$ .



Рисунк 1 – Співвідношення швидкостей корозії сталі 20, визначених методами поляризаційного опору та масометрії, в різних умовах експозиції. Тривалість експозиції – 800 годин.

Електрохімічна активність осаду проявляється в обох розчинах, але її вплив на вимірювання є різним. У модельному розчині вся поверхня вкрита осадом продуктів корозії, але за відсутності карбонатів блокуючі властивості осаду низькі і швидкість корозії є вищою, ніж у водогінній воді. Розподіл струму поляризації між корозійним процесом та перетвореннями продуктів корозії призводить до розходження результатів в 1,8 рази. У водогінній воді, внаслідок блокування поверхні карбонатним осадом, поляризаційний опір корозійного процесу є високим, а тому струм поляризації витрачається переважно на електрохімічні перетворення продуктів корозії. Розходження вагового і електрохімічного методів досягає 3,5 разів.

Електрохімічна активність продуктів корозії у гарячій воді проявляється значно менше. Так, розходження результатів, отриманих ваговим і електрохімічним методами, не перевищують 1,6 рази при швидкості потоку 0,19-0,3 м/с, а при 0,45 м/с – лише 5%. Це пов'язане із утворенням в гарячій воді переважно оксиду  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , електрохімічно інертного  $\alpha$ -FeOOH, збільшенням кількості карбонатного осаду та зниженням вмісту продуктів корозії.

Вимірювання потенціалу кородуючого електрода дозволяє визначити наявність в шарі продуктів корозії електрохімічно-активних сполук. Так, поява електрохімічно-активного оксигідроксиду заліза призводить до зміщення потенціалу електрода в катодний бік, до  $-250$  мВ/н.в.е., тоді як його перетворення в електрохімічно інертні сполуки супроводжується зсувом потенціалу в анодний бік до  $-180$  мВ/н.в.е. Таким чином, величину електродного потенціалу можна застосовувати для визначення стану поверхні електродів датчика.

Вплив продуктів корозії на перебіг корозійного процесу в цілому та на визначення поляризаційного опору зокрема можна представити наступною схемою (рис. 2). Поверхня сталі, що експонується у воді господарсько-питного призначення, насиченій киснем повітря, починає кородувати за механізмом електрохімічної корозії (рис. 2а). На анодних ділянках поверхні локалізується реакція іонізації заліза, продуктами якої є іони  $\text{Fe}^{2+}$ , а на катодних – реакція відновлення кисню, в результаті якої утворюються іони  $\text{OH}^-$ .

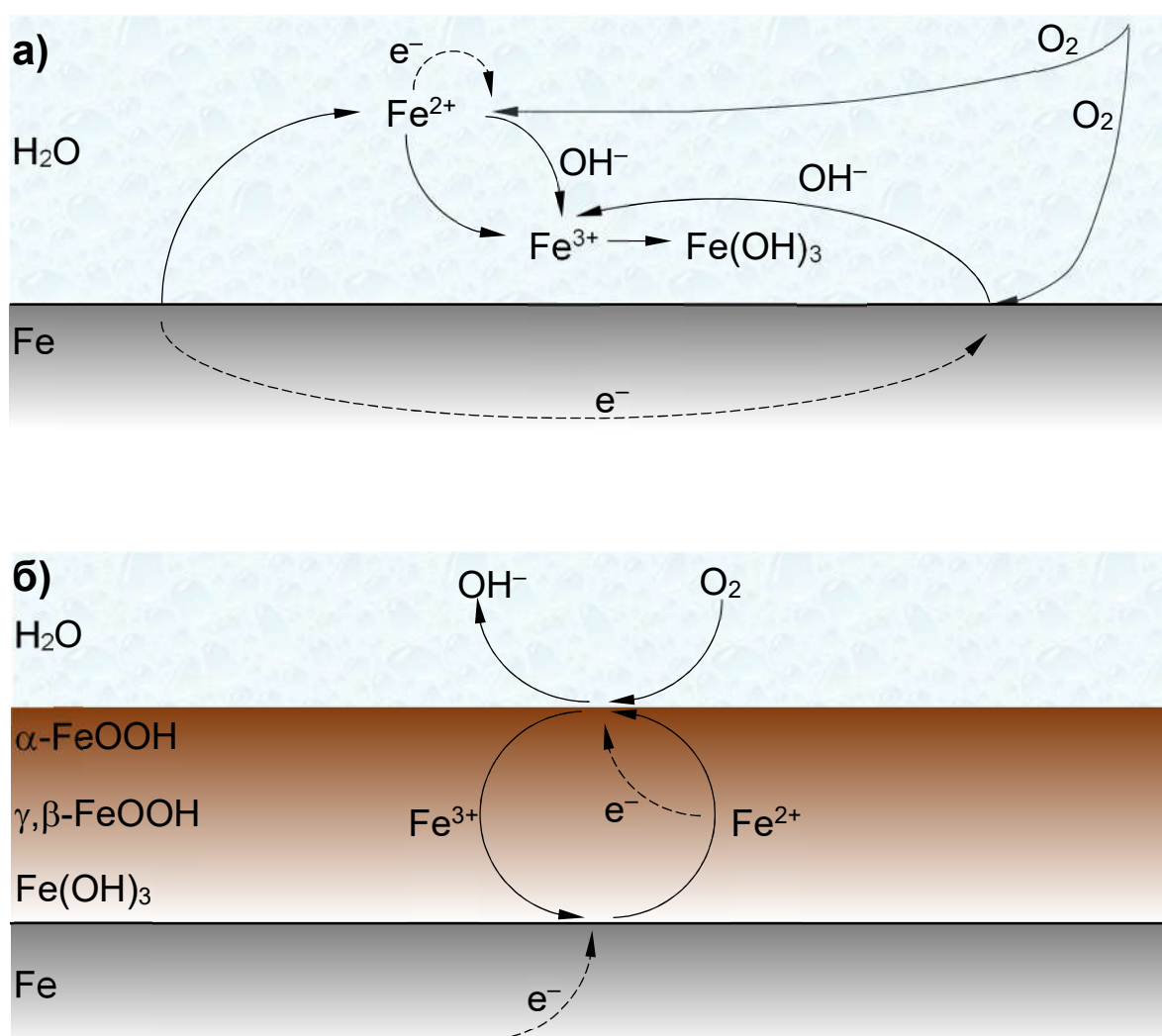
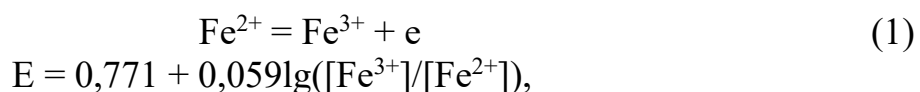
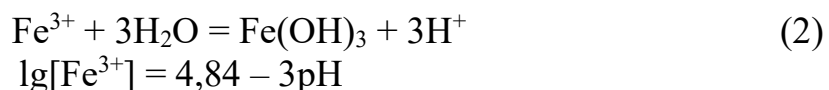


Рисунок 2 – Схема перебігу корозійного процесу на сталі у водному нейтральному середовищі, де деполіаризатором виступає кисень (а) та тривалентне залізо (б).

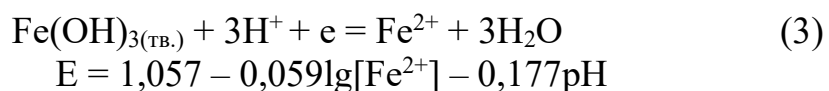
Іони  $\text{Fe}^{2+}$ , за наявності у воді розчиненого кисню, дуже швидко окиснюються до іонів  $\text{Fe}^{3+}$ :



та гідролізуються з утворенням важкорозчинного гідроксиду  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{тв.})}$  за реакцією:



Таким чином, поверхня сталі вкривається шаром важкорозчинного гідроксиду тривалентного заліза. Іони тривалентного заліза можуть виступати деполаризатором корозійного процесу (рис. 2б), оскільки рівноважний потенціал реакцій їх відновлення, як в іонному вигляді, так і у формі оксогідроксиду, знаходиться анодніше корозійного потенціалу сталі:



Здатність до відновлення більше пов'язана із особливостями локалізації часток  $\text{Fe}^{3+}$  у сполуках тривалентного заліза, ніж із площею активної поверхні або електропровідністю цих сполук. Здатність до відновлення оксогідроксидів знижується в ряду  $\beta < \gamma < \alpha$ , оскільки зростає стабільність  $\text{Fe}^{3+}$  в структурі сполуки. На відміну від цього, гідроксид тривалентного заліза має значно меншу кристалічність, перебуваючи практично в аморфному стані. В цих умовах відновлення іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у ґратці речовини до двовалентних може проходити легше.

З термодинамічної точки зору, будь які сполуки тривалентного заліза є нестабільними по відношенню до металічного заліза і будуть вступати з ним у реакцію з утворенням двовалентних або змішаних (дво- і тривалентних) часток. Але практично така реакція буде перебігати із помітною швидкістю лише коли вона не буде мати кінетичних обмежень. Так, відновлення гетиту практично не відбувається, а якщо і має місце, то із вкрай малою швидкістю. В той же час, інші сполуки можуть взаємодіяти із металічним залізом, що узгоджується із даними спектральних аналізів продуктів корозії, після тривалої експозиції, де гетит є основною фазою.

Гідроксид заліза звичайно з'являється на початку процесу корозії, переважно, коли відбувається найбільш активна стадія розчинення заліза. Щойно поверхня заліза вкривається шаром гідроксиду, поглинання кисню вже відбувається не поверхнею металу, а двовалентним залізом, присутнім у цьому шарі. В свою чергу, тривалентне залізо виступає деполаризатором для поверхні металу. Можливо запропонувати наступні шляхи окисної взаємодії тривалентного заліза із поверхнею металу:



Поява на поверхні сталі додаткового деполаризатора не призводить до зростання швидкості корозії. Це пов'язано із тим, що шар гідроксиду, який містить іони  $\text{Fe}^{3+}$ , одночасно відіграє роль бар'єру для доступу кисню до поверхні металу. Швидкість деполаризації сталі тривалентним залізом буде визначатися швидкістю доставки кисню до поверхні шару гідроксиду. Таким чином, тривалентне залізо виступає у ролі проміжної частинки в даному процесі. Воно відновлюється, окиснюючи поверхню заліза, і окиснюється киснем, наявним у воді. Збільшення часу експозиції призводить до перекристалізації аморфних сполук у більш стабільний кристалічний гетит, що веде до зменшення концентрації електрохімічно активних іонів  $\text{Fe}^{3+}$  та зниження швидкості корозії внаслідок блокування поверхні сталі від доступу кисню.

Згідно рівняння Стерна-Гірі, швидкість корозії металу пов'язана із поляризаційним опором співвідношенням:

$$i_{\text{corr}} = B / R_p \quad (4)$$

За наявності на поверхні металу електрохімічно активних продуктів корозії, еквівалентна схема заміщення межі поділу фаз може бути представлена у наступному вигляді (рис. 3).

Опір  $R$ , визначений корозиметром, який працює за гальваностатичним принципом, буде нижчим, ніж відповідне значення поляризаційного опору корозійного процесу, внаслідок того, що струм поляризації частково буде витратитися на електрохімічні перетворення в шарі продуктів корозії:

$$1/R = 1/R_p + 1/R_{\text{r.e.a.}} \quad (5)$$

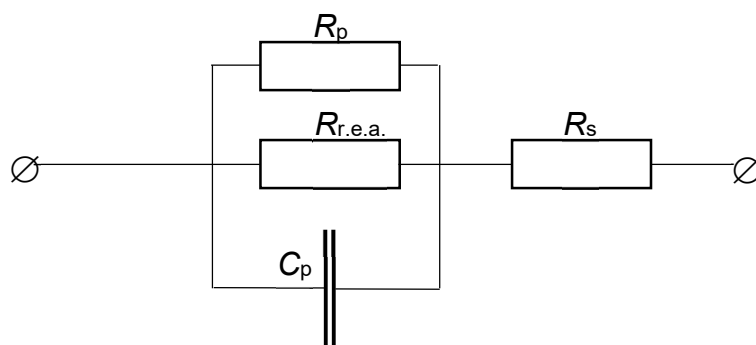


Рисунок 3 – Еквівалентна схема заміщення межі поділу метал/розчин, де поверхня металу вкрита шаром електрохімічно активних продуктів корозії:  $R_p$  – поляризаційний опір корозійного процесу;  $R_{\text{r.e.a.}}$  – поляризаційний опір електрохімічних перетворень продуктів корозії;  $C_p$  – поляризаційна ємність;  $R_s$  – опір розчину.

Підставивши у рівняння (5) замість поляризаційного опору  $R_p$  сумарний опір  $R$ , отримаємо вираз:

$$i_{\text{corr}} = B(1/R_p + 1/R_{\text{r.e.a.}}) \quad (6)$$

За відсутності електрохімічно активних продуктів корозії на поверхні електроду отримуємо рівняння Стерна-Гірі (4). А при наявності – швидкість корозії, визначена за методом поляризаційного опору, буде завищена. При чому завищення буде тим більшим, чим менше опір поляризації процесу електрохімічних перетворень в шарі продуктів корозії.

Швидкість корозії, визначена методом поляризаційного опору, за наявності впливу електрохімічно активних продуктів корозії виражається співвідношенням:

$$i = i_{\text{corr}} + i_{\text{r.e.a.}}, \quad (7)$$

тоді визначити вклад електрохімічних перетворень у вимірне значення швидкості корозії методом поляризаційного опору можна наступним чином:

$$i_{\text{r.e.a.}}/i = 1 - i_{\text{corr}}/i \quad (8)$$

Визначити величину вкладу електрохімічних перетворень в шарі продуктів корозії у вимірне значення поляризаційного опору можливо, якщо порівняти результати електрохімічного і неелектрохімічного методів визначення швидкості корозії, наприклад, масометрії.

Підвищити достовірність результатів корозійного моніторингу методом поляризаційного опору можливо за рахунок зниження коефіцієнту перерахунку поляризаційного опору у швидкість корозії  $B$  в рівнянні Стерна із урахуванням електрохімічної активності продуктів корозії. Коефіцієнт  $B$  зменшується у стільки разів, у скільки величина швидкості корозії за методом поляризаційного опору перевищує результат методу масометрії. На основі отриманих результатів корозійних випробувань було визначено скореговані коефіцієнти  $B'$  для різних умов експлуатації датчика (табл. 1). Застосування таких коефіцієнтів дозволяє знизити розходження між ваговим та електрохімічним методами і підвищити достовірність корозійного моніторингу методом поляризаційного опору.

Таблиця 1 – Скореговані коефіцієнти  $B'$  для перерахунку поляризаційного опору у швидкість корозії для різних умов роботи датчика корозії.

№	Середовище	Температура, °С	Швидкість потоку, м/с	Швидкість корозії, мм/рік		Розходження, рази	$B'$ , мВ
				Метод поляризаційного опору	Ваговий метод		
1	Водопровідна вода	18	0	0,163	0,046	3,5	8
2	Модельна вода (250 мг/дм <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	18	0	0,170	0,095	1,8	14
3	Водопровідна вода	50	0,19 – 0,3	0,27	0,17	1,6	14
4	Водопровідна вода	50	0,45	0,12	0,12	1	26

**Четвертий розділ** роботи присвячений пошуку потенційних джерел інгібіторів корозії та накипоутворення у рослинній сировині. Україна займає провідні позиції в світі у сфері сільського господарства, щорічно збираючи значні врожаї злакових та коренеплодів. Промислова переробка такої продукції продукує значний об'єм відходів, що багаті на різні органічні речовини, які потенційно можуть бути використані для отримання інгібіторів корозії та накипоутворення. Нами перевірено протикорозійну та протинакипну ефективність ізопропанольних екстрактів відходів переробки ріпаку (*Brassica Napus*), кормової редьки (*Raphanus Sativus*) та цукрового буряка (*Beta vulgaris Saccharifera*). Аналіз складу рослинних екстрактів показав наявність в них широко спектру різних класів органічних сполук. Ідентифіковано в превалюючій кількості поліфенольні сполуки, альдегіди, насичені і ненасичені жирні кислоти, глікозиди. Характерним для екстракту кормової редьки наявність в домінантній кількості ізотіоціанатів, що представлені 4-пентенил ізотіоціанатом та 5-(метилтіо) пентилізотіоціанатом.

Результати визначення протикорозійної ефективності екстракту ріпаку у водопровідній воді (рис. 4) показали, що захисний ефект становить  $\gamma = 16,25$ , а з поляризаційних кривих визначено, що він є наслідком гальмування катодного процесу відновлення кисню за рахунок формування захисного шару на поверхні металу із компонентів рослинного екстракту.

Аналіз спиртових змивів з поверхні металу після 48 годин витримки показав наявність двох нових груп продуктів перетворень, а саме димерні та тримерні полімерні аддукти – ароматичний вуглеводень (арен) та ароматичні альдегіди. Дві сполуки ароматичних альдегідів ((2E, 4E)-4-метил-1,5-дифенілпен-та-2,4-діен-1-он; (1E, 4E)-1-(4-метилфеніл)-5-фенілпен-та-1,4-діен-3-он складають одну з основних фракцій поверхневого змиву зі сталі (15,6%).

Використання рослинних екстрактів ріпаку, редьки та буряка в концентрації 1 та 10 г/л як інгібіторів корозії та накипу перевіряли і при катодному і термічному осадженні карбонатного накипу. Криві зміни швидкості корозії та приросту маси накипу наведені на рис. 5. Протикорозійну ефективність виявляють всі три екстракти: ріпаку 62,5%, буряку 67%, редьки 75%. Проте, інгібування накипоутворення виявлено лише для екстракту редьки. Екстракт ріпаку не впливав на осадження накипу, а екстракт буряку навіть збільшував масу осаду, ймовірно осідаючи на поверхні разом з накипом.

Аналіз поверхні металу під растровим електронним мікроскопом показав наявність органічної плівки на поверхні, що утворюється у присутності в розчині екстракту редьки. Отже, отриманий екстракт редьки в концентрації до 10 мл/л може бути використаний як інгібітор корозії та накипу внаслідок утворення на поверхні органічної плівки, яка ізолює поверхню від доступу кисню та іонів солей твердості.

Формування на поверхні металу органічної плівки дозволяє очікувати від реагенту ефекту післядії. Ефект перевіряли в умовах роботи водооборотної системи за підвищеної температури. Було встановлено, що додавання інгібітору на основі екстракту ріпаку знижує швидкість корозії до 0,1 мм/рік, і після заміни



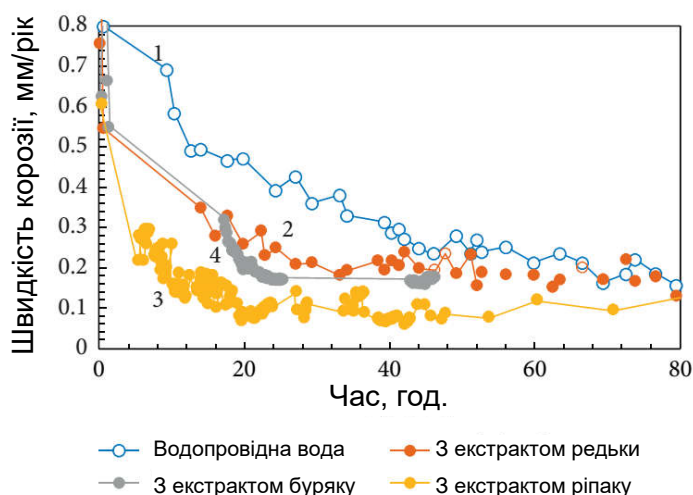


Рисунок 4 – Визначена методом поляризаційного опору швидкості корозії маловуглецевої сталі у водопровідній воді за температури 100 °С: (1) – водопровідна вода; (2) – з 10 мл/л екстракту редьки; (3) – з 10 мл/л екстракту ріпаку; (4) – з 10 мл/л екстракту буряку.

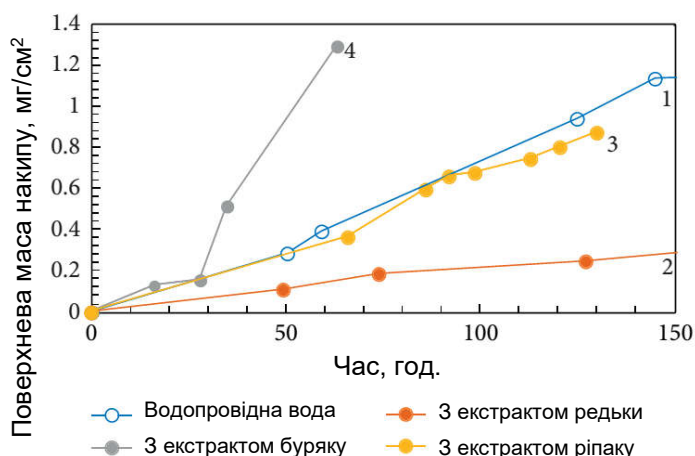


Рисунок 5 – Швидкість осадження накипу у водопровідній воді за температури 100 °С: (1) – водопровідна вода; (2) – з 10 мл/л екстракту редьки; (3) – з 10 мл/л екстракту ріпаку; (4) – з 10 мл/л екстракту буряку.

дослідження по встановленню впливу прикладання ультразвукової вібрації до пластин із сталей марок AISI 430, 304, 316 на стійкість до пітингової корозії. Методом прямої поляризації встановлено, що накладання ультразвукової вібрації потужністю 6 Вт призводить до зсуву потенціалу пітингу на 200 мВ в анодний бік в середовищі 10 г/л NaCl. Дані прямої поляризації підтвердились і при потенціостатичній поляризації зразка сталі у розчині 35 г/л NaCl за потенціалу,

води на свіжу без інгібітору, захисна плівка проявляє захисні властивості ще впродовж 100 год.

П'ятий розділ роботи присвячений підвищенню ефективності роботи пластинчатих теплообмінників теплових пунктів. Передача тепла від теплоносія до гарячої води, що постачається в багатоквартирні будинки, відбувається у пластинчатих теплообмінники, які мають ряд переваг перед трубчатими апаратами, проте залишаються вразливими до локальних видів корозії. Мала товщина (0,4...1) мм теплообмінних пластин із корозійностійких марок сталей в ряді випадків є причиною їх наскрізного руйнування за 1-2 роки експлуатації при нормативному терміні 25 років. Відомо, що причиною корозійного руйнування є хлорид-іони, критична концентрація яких знижується з підвищенням температури.

Одним із сучасних безреагентних підходів до підвищення корозійної стійкості високолегованих сталей є застосування ультразвуку. Проведені

при якому на сталі спостерігався активний розвиток пітингу. Накладання ультразвукової вібрації призводить до зниження анодного струму більше ніж у 10 разів.

Результати електрохімічних методів випробування порівнювали із даними зміни маси сталі за час анодної поляризації при потенціалі пітингу. Дані зміни маси добре узгоджуються із величиною заряду, пропущеного через зразок при потенціалі 300 мВ/ХСЕ в розчині 10 г/л NaCl. Так, накладання ультразвукової вібрації потужністю 6 Вт призводить до зменшення маси розчиненого металу у більше як 30 разів внаслідок зсуву потенціалу пітингу в анодний бік. Аналіз поверхні після корозійних випробувань показав, що без ультразвукової вібрації на поверхні сталі за 1 годину поляризації утворюються чисельні локальні ураження розміром 200-400 мкм, рівномірно розподілені поверхнею зразка. В той же час, при ультразвуковій вібрації на поверхні металу утворення осередків локального руйнування практично не відбувається. На поверхні сталі, що не піддавалася вібрації, можна бачити пітинги, які мають гострі краї неправильної форми, значна частина пітингу знаходиться під поверхнею (рис. 6). Для сталі, яку було піддано вібрації, пітинги було виявлено лише на невеликій площі поверхні.

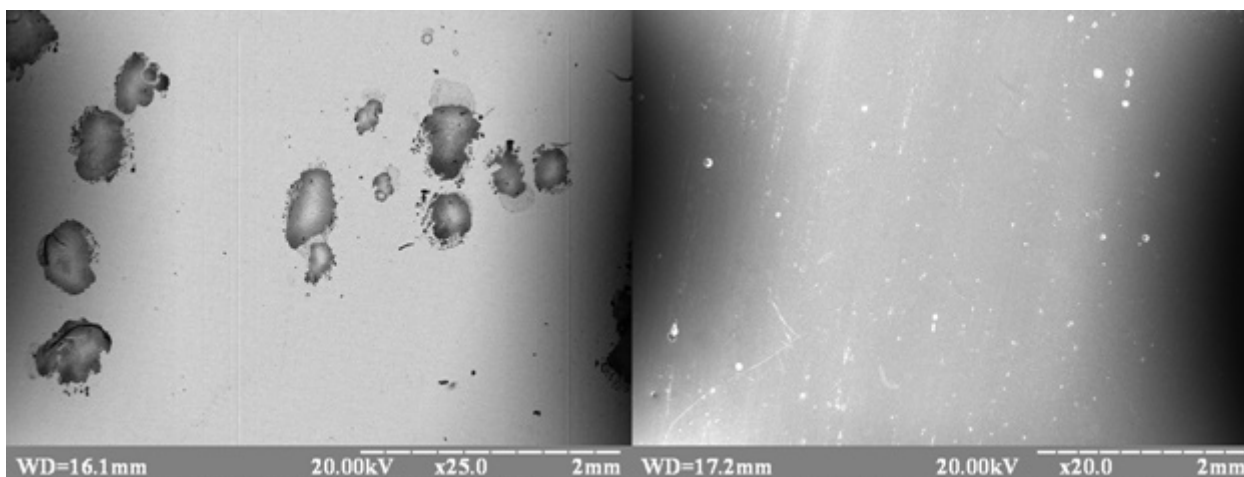


Рисунок 6 – Мікрофотографії поверхні сталі AISI 430 після 1 год анодної поляризації у розчині 35 г/л NaCl без дії (зліва) та під дією ультразвуку (справа).  $E = 300$  мВ/н.в.е. Параметри ультразвуку: 28 кГц, 10 Вт. Зображення в режимі вторинних електронів.

Метод потенціодинамічної поляризації був використаний для визначення потенціалу пітингу  $E_{pit}$  та потенціалу репасивації  $E_{rep}$  в середовищі 35 г/дм<sup>3</sup> NaCl сталі AISI 316. Типові потенціодинамічні криві наведені на рисунку 7. За відсутності ультразвукової вібрації сталь залишається пасивною до тих пір, поки потенціал не стане вище 0,1 В/ХСЕ. Після цього потенціалу спостерігається коливання струму, які переходять у неперервне зростання струму, коли потенціал перевищує 0,2 В/ХСЕ. Коли густина струму досягла 0,1 мА/см<sup>2</sup>, напрямок поляризації було змінено з анодного на катодний. Однак струм продовжував зростати, оскільки відбувся пробій пасивної плівки і зародились пітинги. Максимальне досягнуте значення густини анодного струму становило 0,3 мА/см<sup>2</sup>. На зворотному ході кривої після потенціалу 0,16 В/ХСЕ струм

суттєво зменшився і потенціал репасивації  $E_{\text{rep}}$  був досягнутий при  $0,03 \pm 0,01$  В/ХСЕ.

Інша ситуація спостерігається для вібруючого зразка. Густина струму нижче  $1 \text{ мкА/см}^2$  спостерігається в області потенціалів нижче  $0,42 \pm 0,05$  В/ХСЕ. Анодніше цього потенціалу струм починає швидко зростати, і продовжує зростати навіть коли напрямок поляризації змінено. Максимальне значення густини струму досягається при потенціалі  $0,35$  В/ХСЕ на зворотному ході кривої. Після цього значення потенціалу на поляризаційній кривій спостерігається ще кілька піків, але густина струму кожного наступного піку була нижче, що свідчить про тенденцію до репасивації. Нарешті, сталь пасивується при потенціалі  $0,18 \pm 0,04$  В/ХСЕ при дії ультразвукової вібрації.

Порівнюючи потенціал пітингу  $E_{\text{pit}}$  та потенціал репасивації  $E_{\text{rep}}$  з ультразвуком і без нього, чітко видно, що вібрація збільшила  $E_{\text{pit}}$  на  $0,16$  В з  $0,26 \pm 0,02$  В/ХСЕ до  $0,42 \pm 0,05$  В/ХСЕ і  $E_{\text{rep}}$  на  $0,15$  В з  $0,03 \pm 0,01$  В/ХСЕ до  $0,18 \pm 0,04$  В/ХСЕ.

Можливий механізм впливу ультразвукової вібрації на локальне розчинення нержавіючої сталі можна пояснити наступною схемою (рис. 8). Відповідно до сучасних поглядів, пітингова корозія металів у пасивному стані відбувається у три послідовні етапи. Перша стадія – зародження пітингу (рис. 8а). Не всі зародки перейдуть в пітинги, лише ті з них, що змогли проіснувати впродовж першої стадії. Вони переходять у другу – стадію метастабільного росту (рис. 8б). На цьому етапі розвиток пітингу контролюється процесом дифузії. Причиною прискореної корозії металу в зоні пітингу є сильне зниження рН (до рН 2-3). Існування пітингу залежить від збереження захисного шару над отвором пітингу, який відіграє роль дифузійного бар'єру. Захисний шар може бути утворений продуктами корозії, шаром пасивної плівки або, навіть, тонким поверхневим шаром металу. Руйнування захисного шару призводить до зниження кислотності в зоні пітингу та репасивації. Пітинги, що змогли проіснувати впродовж стадії метастабільного росту, переходять на третю – стадію стабільного росту пітингу (рис. 8в). Тут дифузійний бар'єр, що запобігає підвищенню рН в зоні пітингу, утворюється вже за рахунок глибини самого

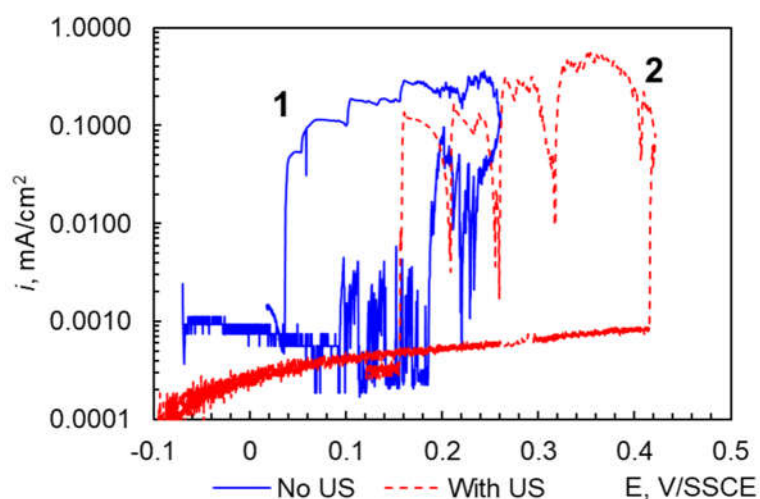


Рисунок 7 – Потенціодинамічна поляризаційна крива нержавіючої сталі AISI 316 у 3,5% розчині NaCl: 1 – без вібрації; 2 – при накладанні ультразвукової вібрації. Швидкість розгортки –  $0,2$  мВ/с. Параметри ультразвуку: частота  $27$  кГц, потужність  $10$  Вт.

пітингу. Завдяки малому діаметру глибокого пітингу не відбувається змішування розчину зони пітингу і об'єму розчину, тому пітинг просувається в метал.

Накладання на поверхню ультразвукових коливань веде до утворення механічної вібрації з прискоренням до  $10^4g$ . На частинку осаду на поверхні металу діє сила адгезії, яка утримує її на поверхні. При накладанні ультразвукової вібрації від п'єзоелектричного випромінювача на частинку починають додатково діяти сила вібрації та сила інерції. Коли вібрація спрямована в напрямку розчину (рис. 8г), сила інерції збігається із силою адгезії, і частинка залишається на поверхні. Однак, коли напрямок коливань змінюється на протилежний, сила інерції спрямована проти сили адгезії і положення частинки буде залежати від того, яка сила виявиться більшою. Будь-які частинки, прикріплені до поверхні силами адгезії відпадутъ, як тільки сила інерції буде перевищувати силу адгезії (рис. 8д). Для нержавіючої сталі під час пітингової корозії такими частинками є залишки підірваної пасивної плівки над отворами пітингів. Більше того, дія безперервної вібрації може призвести до втомного руйнування поверхневого шару. Згідно механізму росту пітингу на другій стадії – метастабільного росту, після зняття захисного покриття над метастабільними пітингами вони репасивуються.

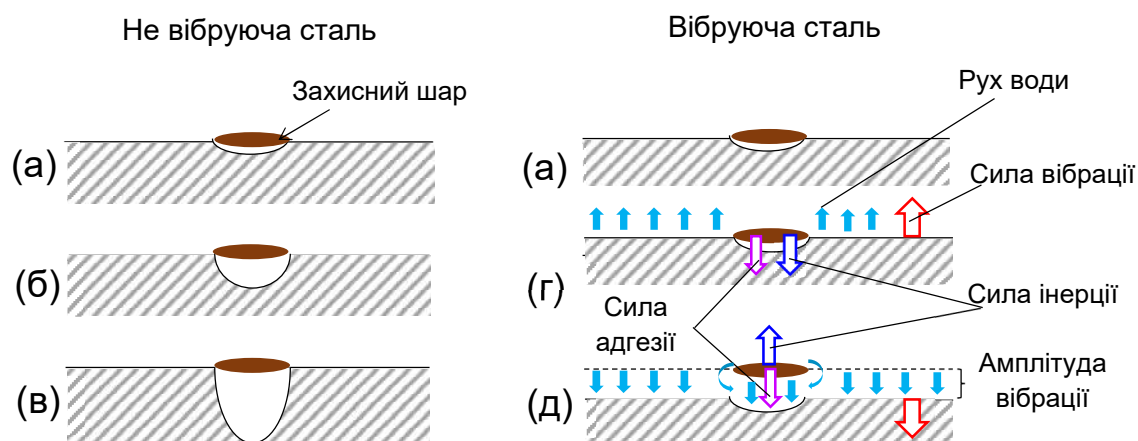


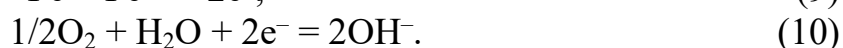
Рисунок 8 – Схема пригнічення пітингу при застосуванні ультразвукової вібрації: а) зародження пітингу; б) метастабільний пітинг; в) стабільний пітинг; г-д) вплив вібрації.

Інша важлива складова репасивації пітингів під впливом ультразвукової вібрації пов'язана з вібраційним рухом електроліту вздовж поверхні сталі. Електроліт містить постійну концентрацію кисню і, коли поверхня вібрує, свіжий електроліт рухається всередину пітингів і виходить з них не лише під дією градієнту дифузії, а і за рахунок вимушеної конвекції. Це сприяє швидкій репасивації внутрішньої поверхні пітингів. Будь-які дефекти у пасивній плівці на поверхні сталі відновлюються за рахунок швидкої реакції активного металу з насиченим киснем електролітом. Крім того, швидке та енергійне перемішування електроліту поблизу поверхні полегшує видалення захисного шару над метастабільними пітингами, додатково до вібраційного відштовхування. Більше

того, відшаровані частинки в приелектродному шарі, рухаючись разом з електролітом, діють як абразив, який очищає поверхню як від новоутворених відкладень над отворами пітингів, так і від неметалевих включень, розташованих на поверхні, які, як відомо, сприяють появі зародків пітингу.

У шостому розділі роботи розглядаються питання корозійнобезпечної експлуатації внутрішньобудинкових мереж гарячого водопостачання. Дані системи забезпечують подачу гарячої води належної якості до споживачів, проте, корозійні процеси в трубопроводах цієї системи можуть бути причиною погіршення якості води та перебоїв у водопостачанні. Санітарні вимоги до якості води накладають обмеження на спектр засобів протикорозійного захисту.

Процес корозії маловуглецевої сталі у водопровідній воді, зазвичай, є сумою двох електрохімічних реакцій: анодне розчинення заліза з утворенням іонів  $\text{Fe}^{2+}$  (9) та катодне відновлення кисню з утворенням іонів  $\text{OH}^-$  (10):



Продукти електрохімічних реакцій в подальшому вступають у вторинні хімічні перетворення, що ведуть до утворення важкорозчинних сполук на поверхні металу (11)-(12):



Нерозчинні сполуки, що утворюються на поверхні сталі під час корозії, можуть виступати бар'єром для доступу кисню до поверхні, тим самим зменшуючи швидкість корозії. Однак, ефективність блокування бар'єрного шару залежить від його структури та умов формування. Перспективний підхід до зниження швидкості корозії трубопроводів з маловуглецевих сталей заснований на використанні захисних властивостей поверхневих шарів, що утворюються на поверхні сталі під час експлуатації в корозійному середовищі.

Для визначення раціональних схем проектування та конструювання систем гарячого водопостачання, а також режимів їх експлуатації доцільно було встановити вплив на будову і властивості природних протикорозійних шарів на внутрішній поверхні трубопроводів таких факторів: швидкість потоку та водорозбору гарячої води, вплив розподілу потоків при з'єднанні трубопроводів, а також розподіл захисного потенціалу при електрохімічному захисті внутрішньої поверхні труб. Проведено тривалі корозійні дослідження маловуглецевої сталі при різних швидкостях руху води (0,19-0,45 м/с) в спеціально розробленій установці, що моделює роботу системи гарячого водопостачання. Встановлено, що швидкість корозії сталі 20 у гарячій водопровідній воді зменшується майже у 2 рази зі збільшенням швидкості потоку від 0,19 до 0,45 м/с.

Під час корозії сталі у водопровідній воді поверхня розподіляється на катодні та анодні ділянки. Нерозчинні осади карбонату кальцію утворюються на катодних ділянках, а продукти окиснення заліза накопичуються на анодних. Утворені осади перешкоджають доступу кисню до поверхні, а також переходу іонів заліза у воду, і швидкість корозії сповільнюється.

При низькій швидкості потоку (0,19 м/с) утворення відкладень на катодних ділянках обмежується швидкістю доставки іонів  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{HCO}_3^-$  з розчину до поверхні (рис. 9а). Крім того, транспорт гідроксильних іонів, що утворюються в прикатодному шарі, протікає в товстому дифузійному шарі. Ці умови сприяють формуванню кристалів кальциту великих розмірів, які не можуть закрити всю поверхню. Кисень легко проникає крізь великі пори між крупними кристалами кальциту, і корозія перебігає з високою швидкістю. В поверхневому шарі з'являються пори, крізь які іони  $\text{Fe}^{2+}$  можуть переходити з приелектродного шару в об'єм розчину, де вони окиснюються розчиненим у воді киснем з утворенням буро-коричневих продуктів. Таким чином, низька швидкість потоку призводить як до утворення малоефективного захисного шару на катодних ділянках, так і до появи пор у шарі іржі на анодних.

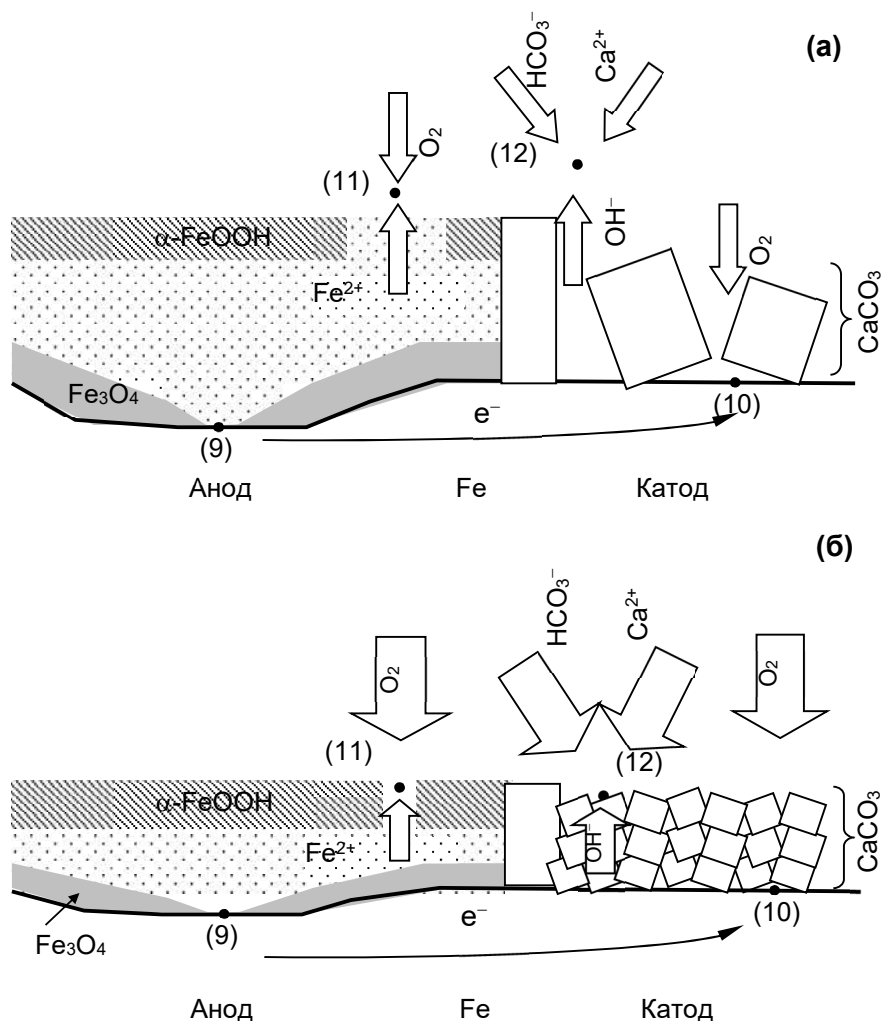


Рисунок 9 – Вплив подачі кисню на утворення та підтримання шару продуктів корозії: а) – низька швидкість подачі кисню; б) – висока швидкість подачі кисню. Цифри в дужках позначають місця відповідних реакцій (9)-(12).

Інша ситуація спостерігається при збільшенні витрати води (рис. 9б). Найнижче значення швидкості корозії 0,29 мм/рік відповідає найбільшій швидкості потоку – 0,45 м/с. Більша швидкість потоку зменшує товщину дифузійного шару і дозволяє кисню швидше досягати поверхні металу. Збільшення подачі кисню прискорює корозію і підлугування в катодних зонах. Крім того, більша швидкість потоку збільшує надходження іонів  $\text{HCO}_3^-$ , утворюючи захисний карбонатний шар.

Таким чином, поверхня повністю покривається шаром кристалів кальциту невеликих розмірів, що діє як бар'єр для кисню, і швидкість корозії зменшується. Більша швидкість потоку також покращує блокуючі властивості поверхневого шару в анодних зонах. Тонший дифузійний шар і більший запас кисню переміщують місце перебігу реакції з об'єму розчину в пору. Це підтримує окиснення іонів  $\text{Fe}^{2+}$  у порах і запобігає їх проникненню в об'єм розчину, блокуючи тим самим пори продуктами зневоднення  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Сформований шар щільний, міцно зчеплений з поверхнею і має здатність до самовідновлення. Рентгенофазовий аналіз показав підвищений вміст  $\text{CaCO}_3$  у поверхневих шарах, осаджених при більшій швидкості потоку, що узгоджується з даними зміни твердості води, яка знижується на 2,5 ммоль/л при швидкості потоку 0,45 м/с, тобто при збільшенні швидкості потоку утворюється більше осаду кальциту.

У закритих циркуляційних системах, таких як системи водопостачання багатоквартирних будинків, подача води змінюється протягом дня, тому вміст кисню і кальцію у воді може зменшуватись за відсутності подачі підживлювальної води. В таких умовах підтримувати надійний захисний шар на внутрішній поверхні труб неможливо. Проведені дослідження по встановленню умов підживлення замкненої циркуляційної системи та швидкості потоку води на формування поверхневих шарів на поверхні сталі та їх захисні властивості в умовах роботи системи гарячого водопостачання. Визначено швидкість формування захисного шару, його властивості та структуру. Досліджено вплив швидкості потоку в межах 0,15-0,45 м/с та водорозбір в кількості 0-70% об'єму системи за годину (рис. 10).

Встановлено, що на значення швидкості корозії впливає як швидкість потоку води, так і об'єм підживлення. В умовах, коли в системі немає підживлення новими порціями води, розчинені у воді катіони кальцію і молекули кисню через деякий час витрачаються, а поверхневий шар на поверхні сталі втрачає блокуючі властивості. Причиною високої швидкості корозії є те, що швидкість надходження кисню та кальцію недостатня для формування надійного бар'єрного шару. Продукти корозії, що утворюються при такій швидкості потоку, є пухкими і пористими та не забезпечують достатнього захисту від подальшої корозії. Тільки при найвищому з випробуваних значенні швидкості потоку 0,45 м/с бар'єрний шар утворюється швидше, ніж витрачається кальцій, і, таким чином, усталене значення швидкості корозії є низьким (0,179 мм/рік).

Збільшення як швидкості потоку води, так і об'єму підживлення дозволяє утворити на поверхні сталі щільний шар продуктів корозії, що міцно зчеплений

з поверхнею металу і забезпечує надійний захист від корозії. Швидкість корозії зменшується з 0,29 до 0,18 мм/рік.

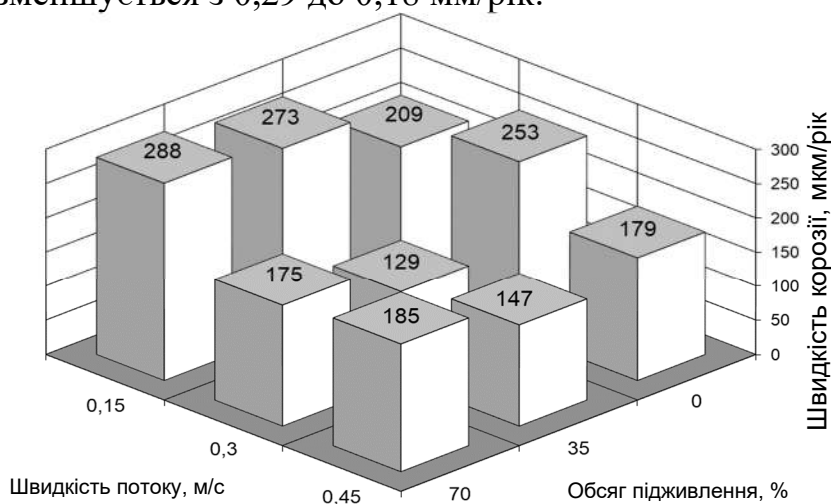


Рисунок 10 – Діаграма швидкостей корозії, що показує взаємний вплив швидкості потоку води та об'єму підживлення на корозію сталі 20 в гарячій водопровідній воді.

гається при більш високих витратах води. Нижчий рівень шуму та чіткі характерні рефлекси спостерігаються при швидкості потоку 0,30-0,45 м/с та об'ємі підживлення 30-70%. Ідентифікація піків показує присутність карбонату кальцію у формі кальциту та оксигідроксидів заліза, а саме гетиту, акагеніту та лепідокроциту. Рентгенофазовий аналіз підтверджує вплив швидкості потоку та об'єму витрати води на структуру відкладень, що утворюються на поверхні сталі.

Окрім проблем загальної корозії, що спричинені розчиненням у воді киснем, посиленому локальному корозійному зносу піддаються окремі елементи системи водопостачання, де відбувається зміна напрямку чи швидкості потоку. Коли потік проходить через ці елементи, швидкість руху води відхиляється від середнього значення в різних частинах з'єднання або повороту труби. Зміна швидкості потоку призводить до різної швидкості транспорту кисню, що призводить до утворення гальванічних пар диференціальної аерації між частинами поверхні з різною швидкістю потоку.

Для вирішення проблеми локальної корозії елементів системи водопостачання було досліджено роботу пар диференційної аерації із застосуванням методу визначення гальванічних струмів багатоелектродної системи. Т-подібний перехід був обраний для дослідження розподілу гальванічного струму при різних швидкостях потоку та розподілу потоків, що дозволило передбачити локалізацію анодних зон, встановити швидкість локального розчинення і видати рекомендації щодо заходів із запобігання корозії.

Розподіл катодних та анодних областей залежить як від швидкості потоку, так і від співвідношення між потоками через основний і бічний трубопроводи.

Проведено рентгенофазовий аналіз відкладень. На більшості дифрактограм виявлено рефлекси карбонату кальцію та оксидів заліза, проте кристалічність відкладень різна. При найнижчій швидкості потоку осад погано кристалізуються, найбільша кількість осаду утворена аморфним гідроксидом заліза  $Fe(OH)_3$ . Виявлено лише один пік, що відповідає кальциту. Краща кристалічність спостерігається при більш високих витратах води.



Найпоширеніша анодна область, згідно з вимірами гальванічних струмів, розташована в нижній частині бічного каналу (рис. 11). Потік роділяється і повертає, швидкість потоку падає, утворюючи застійну область. Значення густини анодного струму в цій зоні змінюється в широких межах, але цей електрод не змінює полярності струму і не стає катодом. Ще одна анодна область знаходиться в лівій частині головного каналу після місця з'єднання. Тут швидкість потоку сповільнюється, оскільки частина води йде через бічний канал.

Найчастіше катодні зони аераційних пар розташовані близько навколо анодних зон через низьку електропровідність водопровідної води. Встановлено, що катодними областями є бічні стінки бічного каналу та права частина головного каналу.

Густина анодного струму залежить від швидкості потоку. Згідно схеми розподілу струмів, найвища густина анодного струму ( $25 \text{ мкА/см}^2$  і вище) спостерігається коли розподіл потоків становить 5 : 1 – вода тече переважно по головному каналу, а також при всіх співвідношеннях витрат при швидкості потоку  $0,57 \text{ м/с}$ . Така густина струму відповідає швидкості корозії  $0,3 \text{ мм/рік}$ . При менших швидкостях потоку  $0,27\text{-}0,42 \text{ м/с}$  і, коли розподіл води через бічний канал вищий, густина струму на електроді 1 зменшується в 2-5 разів. Найнижча густина анодного струму, нижче  $1 \text{ мкА/см}^2$ , була виявлена при найменшій випробуваній швидкості потоку  $0,28 \text{ м/с}$  та рівному розподілі води між каналами (1 : 1).

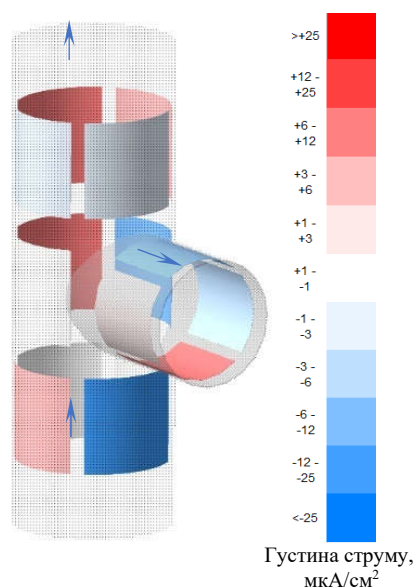


Рисунок 11 – 3D-схема розподілу анодних та катодних областей у Т-подібному переході при швидкості потоку  $0,42 \text{ м/с}$  та співвідношення потоків 1:1.

анодний струм, коли швидкість потоку не перевищувала  $0,42 \text{ м/с}$ , а співвідношення потоків води в місці з'єднання становить 1 : 1 і вище.

Типовим підходом для попередження внутрішньої корозії в системах гарячого водопостачання є встановлення труб з попередньо нанесеним захисним покриттям: цинковим або емалевим. Однак, у разі пошкодження такого покриття

Візуальне обстеження внутрішньої поверхні багато-електродної системи показало, що електроди, які працювали як аноди, були покриті коричневими продуктами корозії. У той же час електроди, які працювали як катоди, залишалися без суттєвих корозійних пошкоджень, що узгоджується з вимірами гальванічних струмів.

Аналіз роботи диференціальних аераційних пар важливий з практичної точки зору. Встановлення режиму роботи Т-подібного з'єднання труб дозволяє мінімізувати локальний анодний струм у диференціальних аераційних комірках. Для водопровідної води зафіксовано найнижчий локальний

на деякій площі поверхні труби процес корозії активно розвивається, особливо у воді з низькою електропровідністю. Магній часто використовують як жертвний анод для зовнішнього та внутрішнього захисту від корозії металоконструкцій. Застосування електрохімічного захисту зменшує швидкість корозії металів та сприяє утворенню іонів  $\text{OH}^-$  завдяки прискореному відновленню розчиненого у воді кисню на поверхні металу, який захищається, таким чином, збільшуючи рН в приелектродному шарі. Застосування такого методу дозволяє підвищити ефективність протикорозійного захисту внутрішньої поверхні труби, тому одним із завдань було оцінити можливості електрохімічного захисту внутрішньої поверхні труби та формування захисного фазового шару на внутрішній поверхні сталевих труб при анодному розчиненні магнію в гарячій питній воді.

Щоб визначити прогнозний розподіл катодного струму всередині ділянки труби було проведено комп'ютерне моделювання за допомогою COMSOL Multiphysics 5.2. Магнієвий анод знаходився всередині сталеві труби, наповненої водопровідною водою. Провідність води в моделі відповідає солевмісту 250 мг/л і дорівнює 450 мкСм/см. Прикладена напруга між магнієвим анодом і сталеві трубою становила 1,1 В, а сила струму 0,1 А. Розподіл електричного поля показано на рис. 12. Чітко видно, що поле катодного захисту не поширюється далеко від анода через низьку провідність води. Отже, не слід очікувати, що катодний захист буде ефективним на відстанях, що перевищують 15-20 см від магнієвого анода.

Результати моделювання перевіряли на лабораторному стенді, що моделює роботу системи гарячого водопостачання. Катодний струм, що проходить через кожен електрод датчика корозії, вимірювали щодня протягом 2 тижнів експерименту. Помітний катодний струм фіксували лише на датчиках, розміщених на найкоротшій відстані від магнієвого анода (15 см), тоді як на датчиках, розміщених на відстані 1-2 м від магнієвого анода, струм прагнув до нуля через низьку електропровідність води.

Швидкість корозії сталі у водопровідній воді без будь-якого захисту протягом двох тижнів випробування була відносно високою, близько 0,4 мм/рік. Розчинення магнію призводить до зменшення швидкості корозії на всіх датчиках у 1,5-2,3 рази порівняно з фоновим експериментом. За даними методу поляризаційного опору швидкість корозії зменшується в перші 3 дні, досягаючи стабільного значення і не змінюється суттєво в подальшому. Розрахункове споживання кисню під час електролізу показує, що його концентрація знижується лише на 10 %. Однак, отримані іони  $\text{Mg}^{2+}$  та  $\text{OH}^-$  збільшують загальну лужність води та показник рН, тому індекс стабільності після досліду з розчиненням магнієвого анода збільшується з 1,3 до 2,3. Це свідчить, що вода стає менш агресивною.

Також виявлено, що визначена величина швидкості корозії залежала від місця розташування корозійного датчика відносно магнієвого електрода. Найефективніше зменшення корозії досягається на датчику, розташованому безпосередньо на виході із електролізера, де відбувається розчинення магнію.

Новоутворені іони  $Mg^{2+}$  та  $OH^-$  рухаються з потоком води і покривають поверхню електродів датчика корозії щільним шаром, що зменшує швидкість корозії.

Результати катодної поляризації електродів датчиків корозії узгоджуються з результатами моделювання (рис. 12). Катодний струм реєструється лише на датчиках 1 і 2, розташованих поблизу магнієвого анода. Виміряна катодна густина струму становила  $1 \text{ A/m}^2$ , цього достатньо для досягнення повного катодного захисту сталі. Однак, на електроди 3-5 вже не поширюється катодний захист через низьку електропровідність води. Отже, швидкість корозії на датчиках 3-5 досягає тих самих значень, що і в досліді без катодного захисту.

Застосування катодного захисту для датчиків 1 та 2, встановлених поблизу магнієвого анода, в поєднанні з підвищеним індексом Ланжел'є, сприяє утворенню захисного карбонатного шару на поверхні електродів. Ступінь захисту у електродів датчиків 1 і 2 майже однаковий – 2,98 і 2,84 рази. Поєднання катодного захисту із зменшенням агресивності води забезпечує утворення карбонатного шару на всій поверхні металу, тоді як за відсутності катодного захисту, карбонатний шар утворюється лише на тих ділянках поверхні, де відновлюється кисень. Таким чином, деякі ділянки поверхні залишаються непокритими карбонатом кальцію. В свою чергу катодно незахищені ділянки поверхні металу захищені фазовим шаром карбонату кальцію, сформованим внаслідок підвищення індексу Ланжел'є. Отже, навіть у низькопровідних середовищах розчинення магнієвого анода забезпечує помітний захист від корозії металу труби.

**Сьомий розділ роботи** присвячений розробці та впровадженню засобів корозійного моніторингу та протикорозійного захисту. Для захисту від внутрішньої корозії теплових мереж застосовується метод деаерації теплоносія, що надходить для підживлення теплової мережі. Вважається, що вода, з якої видалені корозійно агресивні гази ( $O_2$  та  $CO_2$ ) не викликає корозійного руйнування трубопроводів. Потрапляння в теплову мережу води, що не пройшла деаерацію, призводить до внутрішньої корозії труб і до утворення на поверхні електродів датчика продуктів корозії, які здатні виявляти електрохімічну активність. Такий датчик втрачає свою чутливість, а результати корозійного моніторингу будуть завищеними. Для підтримання поверхні

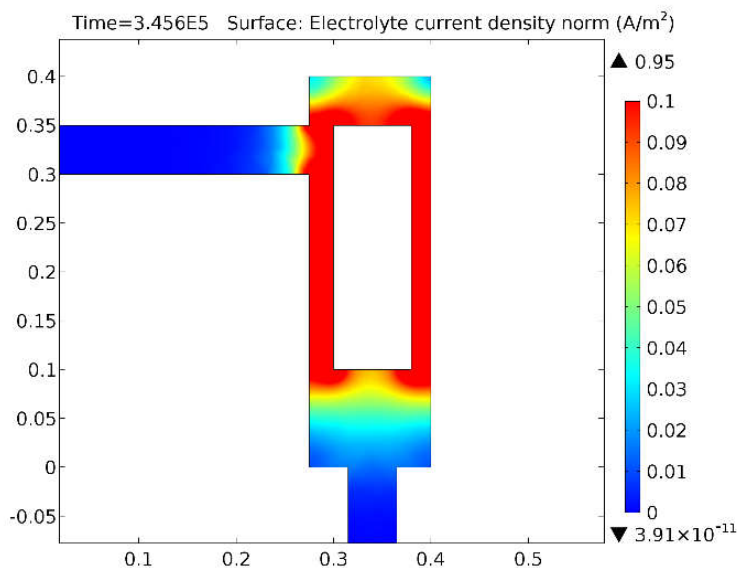


Рисунок 12 – Катодний розподіл струму у водопровідній воді навколо магнієвого анода.

електродів у робочому стані розроблено двохелектродний датчик швидкості корозії ДК-2 з лубрикатором (рис. 13). Конструкція датчика дозволяє вводити та виводити електроди із трубопроводу без зупинки теплової мережі для їх ревізії, очищення або заміни. Датчик витримує тиск робочого середовища до 1,6 МПа, робочий інтервал температур 5-95 °С, матеріал електродів датчика сталь 20.

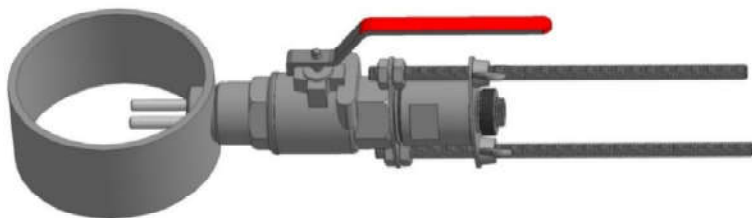


Рисунок 13 – Датчики корозії ДК-2 у трубопроводі.

Для надійної роботи деаераційного обладнання та забезпечення вмісту кисню на рівні 20 мкг/дм<sup>3</sup>, температура води, що надходить на деаерацію, повинна бути не нижче 80 °С. Проте, в умовах жорсткої економії газу та

інших енергоносіїв, енергогенеруючі підприємства ідуть на зниження температури теплоносія. В таких умовах деаерація відбувається не повністю, вміст кисню може перевищувати нормативне значення і традиційний ваговий метод визначення швидкості корозії не забезпечує своєчасний корозійний контроль. Для таких умов експлуатації теплової мережі слід використовувати методи корозійного моніторингу в режимі реального часу. Корозійний моніторинг повинен виконуватись із заданою періодичністю, не рідше раз на добу. Процес вимірювання повинен тривати не більше декількох хвилин, а дані мають накопичуватись з метою їх аналізу. Для цих завдань було розроблено мікропроцесорні засоби корозійного моніторингу на основі методу поляризаційного опору: портативний індикатор швидкості корозії ІК-4п та стаціонарний індикатор ІК-4с (рис. 14). На засоби корозійного моніторингу розроблені Технічні умови, а їх використання регламентоване ДБН-В.2.5-39:2008 «Теплові мережі» як альтернативу традиційному методу корозійного контролю за зразками-свідками.

Проведені промислові випробування приладів корозійного моніторингу в теплових мережах тривалістю 3 роки. Індикатори ІК-4с було встановлено на 5 котельних міста Києва в комплекті з датчиками швидкості корозії ДК-2. Інтегральні результати корозійного моніторингу порівнювали із даними масометрії. В результаті випробувань було встановлено, що розбіжність між методами не перевищує 5-15 % для котельних різних типів. Застосування приладів корозійного контролю замість традиційного вагового методу дозволило скоротити отримання даних швидкості корозії з 1 року до 1 хв. Електрохімічний метод дозволяє визначати вплив різних факторів на швидкість корозії: об'єм підживлення, наявність корозійних процесів в обладнанні водопідготовки та пошкодження бойлерів систем гарячого водопостачання. Висока чутливість та оперативність даного методу можуть бути використані для подальшого контролю цих параметрів.

Проведені випробування показали, що збір даних із внутрішньої пам'яті корозиметрів навіть 1 раз на місяць потребує залучення додаткового персоналу, оскільки зразки-свідки в традиційному ваговому методі встановлюються 1 раз на рік. Тому було допрацьовано корозиметри, а саме обладнано функцією дистанційної передачі даних GSM-каналом через мережу інтернет. Збір даних з корозиметрів відбувається на віддаленому сервері, а для їх аналізу створений веб-сайт, куди надходять дані для побудови залежностей швидкості корозії від часу.



Рисунок 14 – Портативний корозиметр ІК-4п (зліва) та стаціонарний корозиметр ІК-4с (справа).

В умовах, коли традиційні методи водопідготовки не здатні забезпечити корозійнобезпечну експлуатацію теплової мережі, альтернативою може стати перехід на реагентну водопідготовку. В цій технології у воду дозуються реагенти комплексної дії, здатні утворювати на поверхні металу захисний шар, що перешкоджає корозії та утворюють комплекси із солями твердості, стійкі до високих температур. Контроль ефективності дозування таких реагентів має виконуватись за фактичними показниками швидкості корозії і потребує встановлення засобів корозійного контролю.

Випробування реагентного способу водопідготовки засобом протинакипним та протикорозійним ЛВХ-1.1В із застосуванням приладів корозійного контролю проведений на районній котельні міста Києва (рис. 15). Для контролю за швидкістю корозії було встановлено датчики швидкості корозії ДК-2 на прямому і зворотному трубопроводах теплової мережі, а на лінії підживлення – до та після деаератора. Визначення протинакипної ефективності реагента проводили за зміною показника твердості води на нагрівальному обладнанні. Зниження твердості на нагрівальному обладнанні є свідченням осадження накипу, тоді як відсутність зміни твердості – про відсутність утворення накипу.

Щоб мінімізувати можливі ризики переведення роботи обладнання з хімічно пом'якшеної води на водопровідну, оброблену реагентом, заміщення

відбувалось поступово, у 3 етапи: 1) 50 на 50%; 2) 30 на 70 %; 3) 100 % водопровідної води, обробленої реагентом. Співвідношення пом'якшеної води до обробленої реагентом змінювали кожні 2 тижні впродовж яких не фіксували зниження твердості на нагрівальному обладнанні. Доза реагенту, що видавав насос, становила 75 мл на 1 м<sup>3</sup> води.

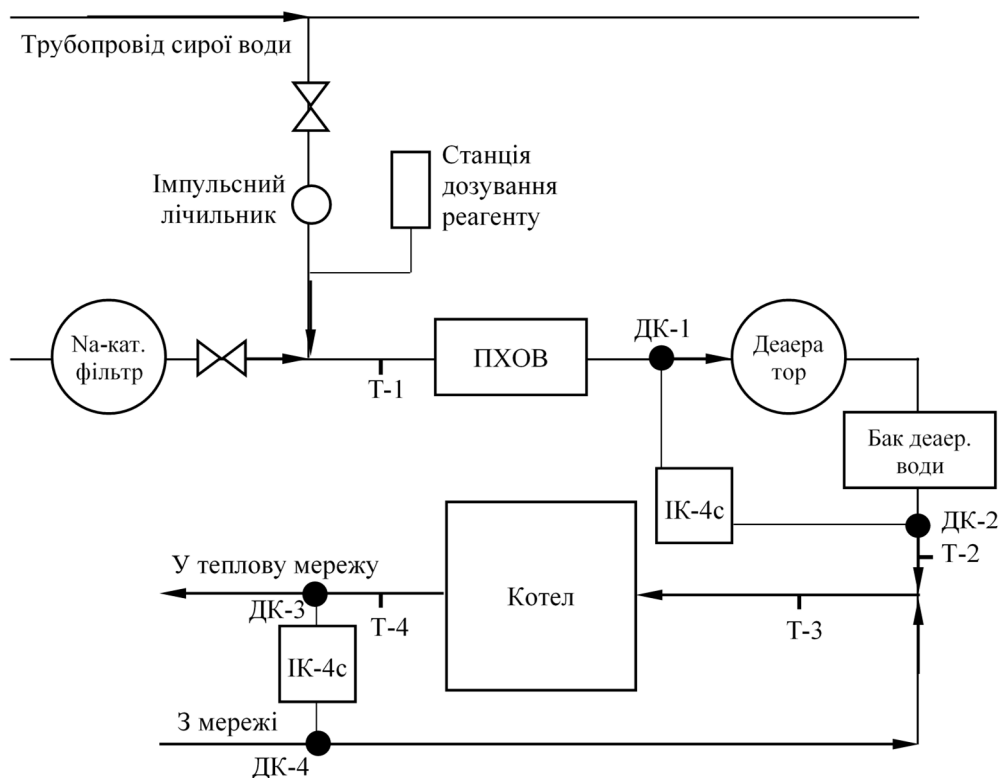


Рисунок 15 – Схема розміщення обладнання, засобів корозійного контролю та точки відбору проб. Т-1...4 – точки відбору проб: 1 – до деаератора; 2 – після деаератора; 3 – перед котлом; 4 – після котла. ДК-1...4 – датчики корозії: 1 – до деаератора; 2 – після деаератора; 3 – на подачі; 4 – на зворотній лінії.

Результати корозійного моніторингу показали, що швидкість корозії в тепловій мережі тримається на рівні 0,1 мм/рік (рис. 16). Наявність у складі реагенту фосфор-вмісних компонентів, що сприяють розчиненню твердих осадів із внутрішньої поверхні труб, призводить до переведення осаду у шлам, збільшенню концентрації заліза з 1 до 5 мг/дм<sup>3</sup> у воді. Шлам, що осідає на поверхні електродів, призводить до зростання вимірюваного значення та знижує точність корозійного моніторингу. Для зниження інтенсивності відмивання осадів було знижено дозу реагенту та впроваджено регулярні продувки котельного обладнання для скиду в каналізацію шламу. Це призвело до нормалізації прозорості та вмісту заліза у воді, а після очищення електродів датчика показник швидкості корозії вийшов на рівень 0,1 мм/рік і нижче. Швидкість корозії на лінії підживлення внаслідок реагентної обробки води вдалося знизити до 0,03 мм/рік у недеаерованій воді, що нижче допустимого рівня швидкості корозії в теплових мережах – 0,05 мм/рік (рис. 17).

Таким чином, в результаті промислових випробувань було відпрацьовано перехід від традиційної водопідготовки до реагентної обробки теплоносія. За результатами корозійного моніторингу в режимі реального часу визначено протикорозійну ефективність реагенту та показано, що підживлення теплової мережі водою, обробленою реагентом, не призводить до зростання швидкості корозії. Розрахунок економічної ефективності показав, що реагентний метод водопідготовки води для теплових мереж на 13% дешевший за традиційний і може слугувати альтернативою традиційним особливо в умовах економії енергоресурсів.



Рисунок 16 – Миттєва швидкість корозії в тепловій мережі, визначена корозиметром ІК-4с в ході випробувань технології реагентної водопідготовки.

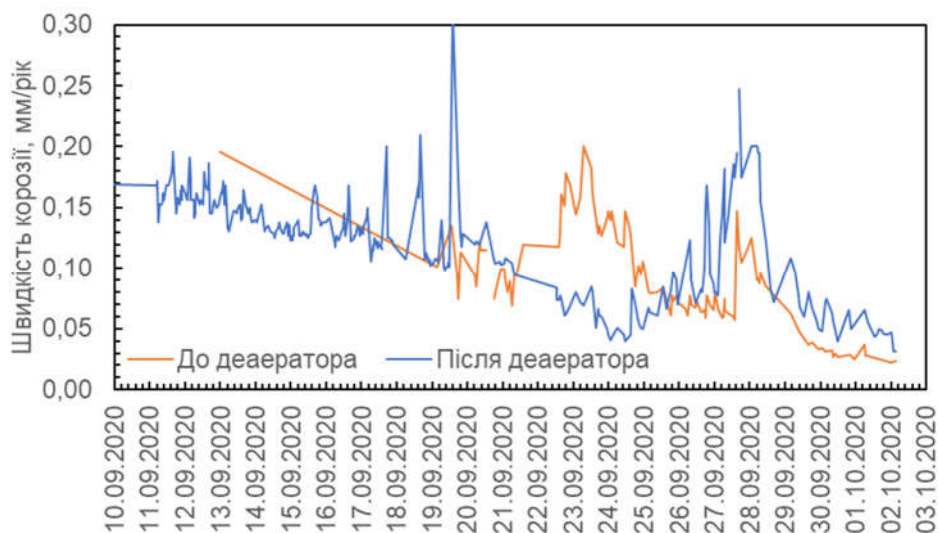


Рисунок 17 – Миттєві значення швидкості корозії на лінії підживлення теплової мережі, визначена корозиметром ІК-4с в ході випробувань технології реагентної водопідготовки.

Можливість визначення ефективності реагентної обробки води в режимі реального часу дозволяє побудувати систему дозування реагентів на основі даних корозійного моніторингу із зворотним зв'язком. У такій системі результат

визначення швидкості корозії визначає необхідність введення дози реагенту. Такі системи було випробувано і впроваджено у котельних з контактноповірхневими водонагрівачами, в яких тепло пічних газів передається до теплоносія в процесі прямого контакту, без теплообмінної поверхні. Внаслідок вмісту у складі пічних газів ангідридів кислот, корозійна агресивність теплоносія суттєво зростає. В результаті проведених лабораторних досліджень визначено реагенти та концентрації, що дозволяють знизити швидкість корозії сталі нижче 0,05 мм/рік, а саме реагент ЛВХ-1.1В в концентрації 1 г/л.

Криві зміни швидкості корозії з часом на прямому та зворотному трубопроводах наведено на рис. 18. Без інгібітору (крива 1) швидкість корозії на прямому трубопроводі знижується протягом перших 100 годин до 0,4 мм/рік внаслідок утворення на поверхні електродів щільного шару продуктів корозії. На зворотному трубопроводі швидкість корозії тримається на рівні 1,0 мм/рік. При додаванні інгібітору спостерігається стрімке зниження швидкості корозії – до 0,2 мм/рік і нижче. Захисний ефект полягає у зниженні швидкості корозії у 5 разів і триває 70-80 годин, потім швидкість корозії починає зростати. Зростання швидкості корозії можна пояснити зниженням концентрації інгібітору внаслідок його витрати на розчинення осадів з внутрішньої поверхні трубопроводів. Відсутність введення інгібітору протягом 80 годин призвела до зростання швидкості корозії до 0,8-1,0 мм/рік. Коли друга порція інгібітору була введена (160 година досліду), швидкість корозії знову знизилася до рівня 0,4 мм/рік. Останнє є свідченням ефективності дії інгібітору навіть на прокородованій поверхні. Аналіз поверхні металу після корозійних випробувань з реагентом не виявив на поверхні значних корозійних руйнувань, а дані корозійного моніторингу узгоджуються із ваговим методом в межах 15 %.

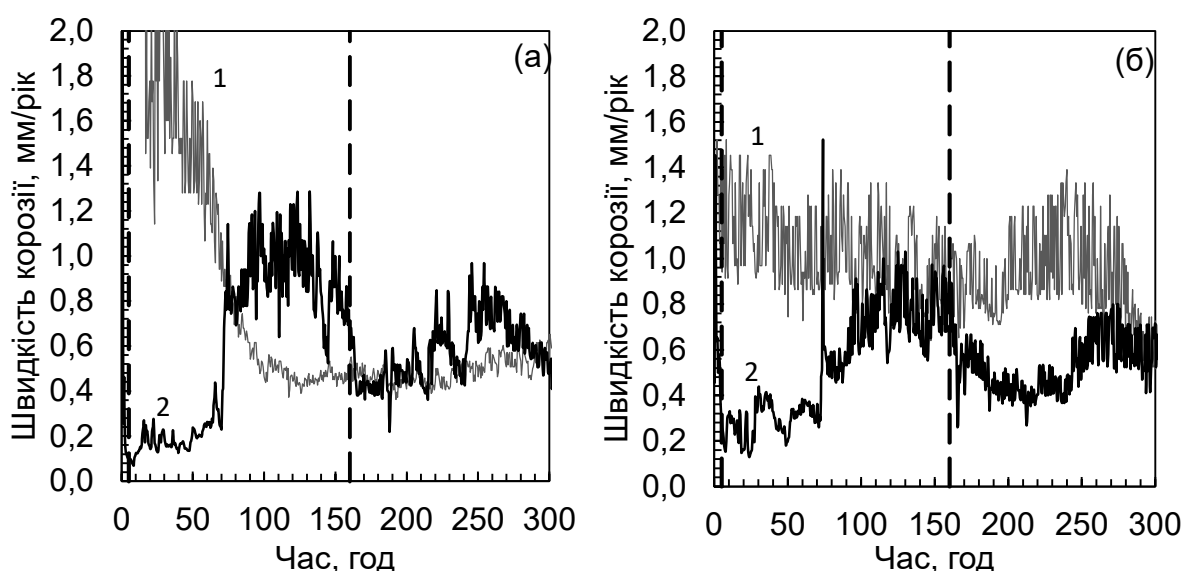


Рисунок 18 – Залежність швидкості корозії сталі 20 від часу в умовах роботи першого контуру котельні з котлами контактного нагріву: 1 – без додавання інгібітору; 2 – з інгібітором ЛВХ 1.1В, 1 г/дм<sup>3</sup>. Пунктирні лінії вказують на момент введення інгібітору. (а) – прямий трубопровід; (б) – зворотній трубопровід.



Пластинчаті теплообмінники є основним типом теплообмінного обладнання, що зараз встановлюється при будівництві нових та реконструкції існуючих теплових пунктів житлових будинків. Одним із недоліків таких теплообмінників є підвищена чутливість до локальних видів корозії, що часом скорочує термін експлуатації до одного року за планових 20 і більше років. Іншою проблемою є осідання солей твердості на поверхнях теплообміну під час нагрівання вод природного походження. Накип знижує теплову ефективність теплообмінних апаратів, а для тонких каналів пластинчатих теплообмінників накопуютвення призводить до швидкого їх закриття і зниження тиску. Попередні дослідження показали, що ультразвукова вібрація може бути з успіхом застосована для підвищення стійкості теплообмінних пластин до пітингової корозії. В той же час відомо, що застосування ультразвуку є ефективним підходом до зниження накопуютвення. Було проведено дослідження впливу ультразвукової вібрації на осадження карбонатних сполук на поверхні сталі AISI 304 в умовах теплообміну. У першій серії дослідів визначали вплив осадження накипу на коефіцієнт теплопередачі пластинчатого теплообмінника. Так, за 150 годин осадження накипу коефіцієнт теплопередачі знижується у 7,3 рази від  $\sim 10000$  до  $1300 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ . Після утворення шару накипу на внутрішній поверхні теплообмінника визначали вплив ультразвуку на видалення вже сформованого осаду. До теплообмінника притискали ультразвуковий випромінювач та безперервно обробляли теплообмінник ультразвуком частотою 27 кГц та потужністю (8-23) Вт.

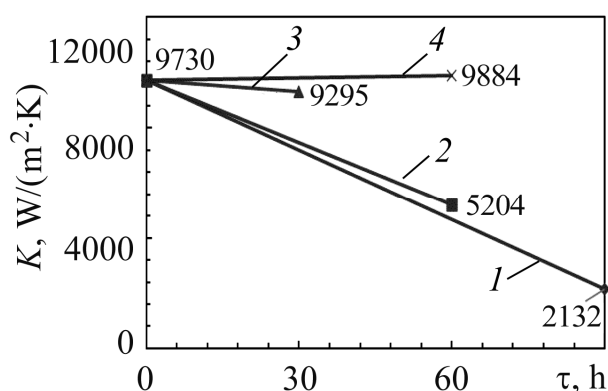


Рисунок 19 – Вплив потужності ультразвуку на зміну коефіцієнта теплопередачі під час осадження накипу в пластинчатому теплообміннику: 1 – 0 Вт, 2 – 8,3 Вт, 3 – 17 Вт, 4 – 23 Вт.

Внаслідок різного акустичного опору металу і шару осадів їх коливання відбуваються з різними амплітудами, що призводить до накопичення напружень на межі поділу метал/осад і в результаті осад відколюється від поверхні. Це тривалий процес, який потребує часу для накопичення достатньої кількості напружень. За 24 години роботи ультразвуку не вдалося досягти повного очищення поверхні від осаду, хоча коефіцієнт теплопередачі збільшився у 3,9 рази.

В подальших дослідах ультразвук використовували під час осадження накипу. На рисунку 19 наведено результати визначення коефіцієнта теплопередачі, залежно від умов формування накипу. Ультразвукова вібрація теплообмінної поверхні забезпечує надійний захист від накипу за потужності не нижче 17 Вт. Водночас низька потужність коливань (менше 8 Вт) не запобігає

осадженню накипу. Коефіцієнт теплопередачі знижується так само, як і за відсутності ультразвуку.

Вилучення осадів ультразвуком під час осадження має інший механізм, ніж видалення вже осадженого накипу. Осад накипу, який осаджується на чистій поверхні, утворюють агломерати. Для повного заповнення поверхні товщина шару накипу повинна досягти 0,1 мм і більше. Проте ультразвукова вібрація суттєво знижує адгезію окремих кристалів до поверхні, тому кристали накипу відриваються ще до формування суцільного шару. Ключову роль тут відіграє потужність коливань, оскільки за недостатньої потужності осад не відривається, а агломерати зростають до утворення суцільного шару.

Застосування отриманих результатів дослідження з модифікації поверхневих шарів ультразвуком для захисту теплообмінного обладнання від корозії та поліпшення теплообміну дозволить комплексно вирішити проблеми передчасного виходу обладнання з ладу та перевитрати енергоносіїв, що матиме значний позитивний ефект на збереження металофонду країни від корозії та економію енергетичних ресурсів країни.

Для додаткового захисту внутрішньобудинкової мережі гарячого водопостачання від внутрішньої корозії набули електролізерні установки. За останні два десятиліття лише в м. Києві було встановлено декілька тисяч таких установок різних виробників. В таких установках магнієвий електрод виступає анодом, тоді як корпус установки – катодом. Досвід експлуатації показав, що пряме регулювання струму розчинення анода в залежності від витрат води та швидкості потоку ефективніше, ніж підтримання фіксованого значення струму. Проте, відсутність можливості аналізу результатів визначення швидкості корозії та підтримуваних величин струму не дозволяє підвищити ефективність використання установок. Для вирішення цієї проблеми було удосконалено електронний блок, а саме перенесено його з аналогової на цифрову основу. Роботою електронного блока керує мікропроцесор. За програмою проводяться вимірювання швидкості корозії та швидкості потоку, за результатами вимірювання яких встановлюється величина струму розчинення магнієвого анода. Періодично відбувається запис у внутрішню пам'ять процесора результатів вимірювання показників, а також встановлених величин напруги та струму розчинення магнієвого анода з прив'язкою до дати і часу виміру. Ці дані можуть бути зчитані на зовнішній носій (SD-карту) у форматі .txt для аналізу ефективності роботи установки та корегування величини струму захисту.

Ефективна робота установок магнієвого захисту від внутрішньої корозії трубопроводів типу «ЩИТ» сприяла введенню їх в нормативні документи, що регламентують будівництво теплових мереж. Так, у ДБН В.2.5-39:2008 внесена зміна №1 від 01.01.2018 року. Згідно зміни до пункту 16.16 розділу 16 «Теплові пункти» додано пояснення: Для захисту від внутрішньої корозії трубопроводів гарячого водопостачання будинків слід застосовувати установки магнієвого захисту.

## ВИСНОВКИ

В роботі вирішена науково-технічна проблема надійної та ефективної експлуатації систем господарсько-питного водопостачання та комунального теплопостачання житлово-комунальної інфраструктури за рахунок зниження корозійного руйнування трубопроводів та зменшення осадження накипу в теплообмінному обладнанні.

1. Досліджено електрохімічну активність продуктів корозії, що утворюються на поверхні маловуглецевої сталі, зокрема електродах датчиків корозії, що застосовуються для визначення швидкості корозії металу методом поляризаційного опору. Встановлено, що найвищу електрохімічну активність проявляють продукти корозії, утворені у холодній м'якій воді. Зростання швидкості потоку, температури та твердості води веде до переважного утворення осадів електрохімічно інертного карбонату кальцію. Для ефективного застосування методу поляризаційного опору в умовах утворення електрохімічно активних продуктів корозії розроблена нова конструкція двохелектродного датчика корозії ДК-2 з лубрикатором.

2. Розроблені нові стаціонарний та портативний мікропроцесорні корозиметри на основі методу поляризаційного опору. Стаціонарні корозиметри дозволяють керувати засобами протикорозійного захисту за результатами корозійного моніторингу, а розроблена система дистанційної передачі показань дозволяє налагодити збір та аналіз результатів корозійного моніторингу підприємства з робочого місця оператора.

3. Проведені промислові випробування технології обробки теплоносія реагентом комплексної дії із використанням приладів корозійного контролю. В умовах роботи котельної показано, що перехід з традиційної водопідготовки на реагентну не погіршує якості теплоносія за показниками корозивності та здатності до утворення накипу. В той же час собівартість підготовки 1 м<sup>3</sup> теплоносія знижується на 13%.

4. Проведено випробування екстрактів 3 типів відходів переробки рослинної сировини: рапсу, редьки та цукрового буряка на протикорозійну і протинакипну дію у водних розчинах. Встановлено, що всі три екстракти виявляють протикорозійний ефект, але лише екстракт редьки, при цьому, має ще і протинакипні властивості. Показано, що відходи переробки рослинної сировини можуть бути джерелом речовин – інгібіторів корозії та накипу для теплових мереж.

5. Визначено, що накладання ультразвукової вібрації частотою 28 кГц та потужністю 1,2 Вт/см<sup>2</sup> до пластини з нержавіючої сталі марок AISI 430, 304, 316 призводить до підвищення корозійної стійкості. Так, потенціал пітингу зміщується в анодному напрямку на 100-150 мВ, а струм розчинення в області пітингу зменшується в 10-30 разів. Підвищення стійкості до пітингової корозії нержавіючих сталей відбувається внаслідок зниження адгезії захисного шару продуктів корозії над областю пітингу до вібруючої поверхні, інтенсивного руху збагаченого киснем розчину, внаслідок чого кисле середовище в пітингу

нейтралізується. Залежність між інтенсивністю ультразвуку та зсувом потенціалу пітингу має лінійних характер.

6. Проведені випробування протинакипної ефективності ультразвукової вібрації в умовах термічного накипоутворення в пластинчатому теплообміннику. Показано, що ультразвук потужністю  $1,2 \text{ Вт/см}^2$  може перешкоджати осіданню накипу на поверхні теплообміну.

7. Встановлено вплив швидкості потоку та об'єму водорозбору на швидкість корозії трубної сталі в системах гарячого водопостачання. Підтримання швидкості потоку на рівні  $0,3 \text{ м/с}$  і вище, а також водорозбору на рівні не нижче  $30\%$  об'єму системи за годину дозволяє знизити швидкість корозії щонайменше у 2 рази за рахунок формування на внутрішній поверхні сталевих труб стійких захисних шарів із оксидів заліза та карбонатів кальцію.

8. Проведено комп'ютерне моделювання розподілу потоків у трубному з'єднанні системи водопостачання та виявлено потенційні місця локалізації корозійного процесу внаслідок роботи пар диференційної аерації. Проведені амперометричні дослідження для виявлення анодних ділянок мікрогальванічних елементів при розподілі потоків у трубному з'єднанні та встановлено відповідність між фактично визначеними анодним ділянками та знайденими за комп'ютерною моделлю. Визначено оптимальне співвідношення між потоками в з'єднанні труб, за якого мінімізується негативний вплив аераційних пар, а саме при швидкості потоку вище  $0,3 \text{ м/с}$  потоки мають розподілятися порівну.

9. Визначено розподіл захисного потенціалу всередині сталеві труби при електрохімічному розчиненні магнієвого анода та вплив його на ефективність захисту. Так, у водогінній воді захисний катодний потенціал поширюється на  $10\text{--}15 \text{ см}$  від магнієвого анода. Захист решти протяжності трубопроводу відбувається за рахунок формування стійких осадів карбонату кальцію, що посилюється при електрохімічному введенні іонів магнію.

10. Розроблені електрохімічні технології корозійного моніторингу та протикорозійного захисту введено в нормативні документи, що регламентують будівництво та експлуатацію трубопроводів житлово-комунальної інфраструктури, зокрема внесена зміна №1 в ДБН В.2.5-39:2008 «Інженерне обладнання будинків і споруд. Зовнішні мережі та споруди. Теплові мережі».

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані наукові результати, представлені у дисертації:

*Монографія:*

1) **Васильєв Г.С.**, Герасименко Ю.С. Розвиток методу поляризаційного опору та побудова на його основі приладів корозійного контролю. – Київ: Політехніка, 2019. – 288 с. *Особистий внесок здобувача полягає у написанні 6 із 12 розділів*

*Статті у наукових фахових виданнях:*

2) Fouling influence on pitting corrosion of stainless steel heat exchanging surface/ [G. Vasyliiev, I. Pylypenko, O. Kuzmenko та ін.]. // Thermal Science and Engineering Progress.

– 2022. – №30. – 101278. (Q1, індексується базою даних Scopus) *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні випробування стійкості сталі до пітингової корозії, розробленні методики випробувань впливу вібрації на осадження накипу, узагальненні отриманих результатів;*

3) **Vasyliiev G.** Elevation of the Operating Efficiency of Plate-Like Heat Exchangers in the Presence of Ultrasonic Vibration / **G. Vasyliiev**, Yu. S. Herasymenko // *Materials Science*. – 2021. – №56. – С. 654-650. (Q3, індексується базою даних Scopus) *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні випробування стійкості сталі до пітингової корозії, розробленні методики випробувань впливу вібрації на осадження накипу, узагальненні отриманих результатів;*

4) Agricultural by-product extracts as scale inhibitors of mild steel in tap water / [**G. Vasyliiev**, V. Vorobyova, Yu. Gerasymenko та ін.]. // *KPI Science News*. – 2021. – № 3. – С. 1-10 *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні електрохімічні дослідження з впливу екстрактів рослинної сировини на кристалізацію карбонатів на поверхні сталі та корозійних досліджень в присутності інгібіторів;*

5) **Vasyliiev G.** Pitting Suppression of AISI 316 Stainless Steel Plates in Conditions of Ultrasonic Vibration / **G. Vasyliiev**, O. Kuzmenko // *International Journal of Chemical Engineering*. – 2020. – 6697227. (Q3, індексується базою даних Scopus) *Особистий внесок здобувача полягає у розробці установки для дослідження впливу ультразвукової вібрації на стійкість легованих сталей до пітингу, проведенні аналізу результатів експерименту формулюванні механізму вібраційного пригнічення пітингу;*

6) **Vasyliiev G.** Corrosion Localization Analysis in T-Shape Pipe Junction Based on Multielectrode Current Measurements / **G. Vasyliiev** // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2020. – 7267808. (Q2, індексується базою даних Scopus).

7) Inhibitor Protection of Steel Against Corrosion and Scaling Under the Influence of Ultrasound / [N. A. Bilousova, Yu. S. Herasymenko, **H. S. Vasyliiev** та ін.]. // *Materials Science*. – 2020. – №55. – С. 831-839. (Q3, індексується базою даних Scopus) *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні електрохімічні дослідження з впливу екстрактів рослинної сировини на кристалізацію карбонатів на поверхні сталі та корозійних досліджень в присутності інгібіторів;*

8) **Vasyliiev G.** Raphanus sativus L. Extract as a Scale and Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Tap Water / **G. Vasyliiev**, V. Vorobyova, T. Zhuk // *Journal of Chemistry*. – 2020. – 5089758. (Q2, індексується базою даних Scopus) *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні електрохімічні дослідження з впливу екстрактів рослинної сировини на кристалізацію карбонатів на поверхні сталі та корозійних досліджень в присутності інгібіторів;*

9) **Vasyliiev G.** Anticorrosion Behaviour of Calcareous Deposits Formed on Steel Heat-Exchange Surfaces / **G. Vasyliiev**, S. Vasylieva // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2020. – 8695308. (Q2, індексується базою даних Scopus) *Особистий внесок здобувача полягає в аналізі та обробці результатів експерименту;*

10) **Vasyliiev G.** Adaptation of the Method of Polarization Resistance to the Evaluation of Corrosion Rate in the Formation of Deposit of Difficultly Dissolved Iron

Oxides / **G. Vasyliiev** // Materials Science. – 2019. – №55. – С. 130-135. (Q3, індексується базою даних Scopus);

11) Influence of Ultrasound Vibrations on the Corrosion Resistance of Heat-Exchange Plates Made of AISI 316 / [**G. Vasyliiev**, A.A. Novosad, M.O. Pidburtnyi та ін.]. // Materials Science. – 2019. – №54. – С. 913-919. (Q3, індексується базою даних Scopus)

*Особистий внесок здобувача полягає у розробці установки для дослідження впливу ультразвукової вібрації на стійкість легованих сталей до пітингу, проведенні аналізу результатів експерименту формуванні механізму вібраційного пригнічення пітингу;*

12) **Васильєв Г.** Промислові випробування корозиметрів нового покоління на основі методу поляризаційного опору в теплових мережах / **Г. Васильєв**, А. Новосад // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2018. – №12. – С. 263–269. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні промислових випробувань засобів корозійного моніторингу в системах гарячого водопостачання та опалення.*

13) Ultrasonic modification of carbonate scale electrochemically deposited in tap water / [**G. Vasyliiev**, S. Vasylieva, A. Novosad та ін.]. // Ultrasonics Sonochemistry. – 2018. – №48. – С. 57-63. (Q1, індексується базою даних Scopus) *Особистий внесок здобувача полягає у створенні методики оцінки блокуючих властивостей карбонатних осадів в процесі їх формування;*

14) Herasymenko R.Yu. Elevation of the Reliability of Corrosion Monitoring of Low-Carbon Steel in Tap Water / R.Yu. Herasymenko, **H.S. Vasyly'ev**, Yu.S. Herasymenko // Materials Science. – 2017. – №53. – С. 337-342. (Q3, індексується базою даних Scopus) *Особистий внесок здобувача полягає у постановці задачі, а також у зборі та узагальненні результатів експериментів;*

15) **Vasyliiev G.** Polarization Resistance Measurement in Tap Water: The Influence of Rust Electrochemical Activity / **G. Vasyliiev** // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2017. – №26. – С. 3939-3945. (Q2, індексується базою даних Scopus)

16) **Vasyly'ev H.S.** Corrosion Meters of New Generation Based on the Improved Method of Polarization Resistance / **H.S. Vasyly'ev**, Yu.S. Herasymenko // Materials Science. – 2017. – №52. – С. 722-731. (Q3, індексується базою даних Scopus) *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні промислових випробувань засобів корозійного моніторингу в системах гарячого водопостачання та опалення.*

17) **Vasyliiev G.** The influence of flow rate on corrosion of mild steel in hot tap water / **G. Vasyliiev** // Corrosion Science. – 2015. – №98. – С. 33–39. (Q1, індексується базою даних Scopus).

18) Патент на корисну модель. 104325 Україна, МПК С23F 11/00, С23F 13/00. Комбінований спосіб протикорозійного захисту сталі у водних техногенних середовищах / Донченко М.І.; Герасименко Ю.С.; Білоусова Н.А.; Редько Р.М.; **Васильєв Г.С.**; Ущатовський Д.Ю.; Богатчук Ю.Я.; заявник і власник патенту НТУУ «КПІ». – u201506727; заявл. 07.07.2015; опубл. 25.01.2016, Бюл. № 2.

*Навчально-наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:*

19) Методи захисту обладнання від корозії та захист на стадії проектування [Електронний ресурс] : підр. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології»,

- спеціалізації «Електрохімічні технології неорганічних та органічних матеріалів» / М. В. Бик, О. І. Букет, **Г. С. Васильєв** – Електронні текстові дані (1 файл: 8,81 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 318 с.
- 20) Корозійно-екологічний моніторинг повітряного і водного середовищ. [Електронний ресурс] : підр. для здобувачів III-го освітнього рівня спеціальності 161 «Хімічні технології», спеціалізації «Електрохімічні технології неорганічних та органічних матеріалів» / **Г. С. Васильєв**, С.М. Васильєва, Ю.С. Герасименко та ін. – Електронні текстові дані (1 файл: 4,93 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 265 с.
- 21) **Vasyliiev G.** Improving mild steel corrosion resistance in tap water: Influence of water flow and supply rates / **G. Vasyliiev**, O. Chyhryn // *Materials Today: Proceedings.* – 2022. – №50. – С. 452-455. (індексується базою даних Scopus)
- 22) **Vasyliiev G.** Influence of ultrasonic vibration on corrosion resistance of austenitic steel / **G. Vasyliiev**, M.O. Pidburtnyi // *Materials Today: Proceedings.* – 2019. – 6P2. – С. 157-162 (індексується базою даних Scopus)
- 23) **Vasyliiev G.** Rape grist extract (*Brassica napus*) as a green corrosion inhibitor for water systems / **G. Vasyliiev**, V. Vorobiova // *Materials Today: Proceedings.* – 2019. – 6P2. – С. 177-185 (індексується базою даних Scopus)
- 24) **Васильєв Г.С.** Засоби моніторингу внутрішньої корозії сталевих трубопроводів на основі методу поляризаційного опору / **Г.С. Васильєв**, Ю.С. Герасименко // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* – 2016. – Спец. вип. №11. – С. 259–262.
- 25) **Васильєв Г.С.** Застосування фосфоровмісного інгібітору для захисту від корозії котельного обладнання в системах з контактними водонагрівачами / **Г.С. Васильєв**, Потапенко О. В., Олійник В. В. // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* – 2016. – Спец.вип. №11. – С. 243–249.
- 26) Pitting resistance of AISI 316 steel in 3.5 NaCl solution at different ultrasound vibration intensity / **G. Vasyliiev**, O. Kuzmenko // *Young Scientists Conference on Material Science and Surface Engineering (MSSE2021).* Lviv. 2021. – P. **189-192.**
- 27) Electrochemical behaviour of stainless steel in conditions of ultrasonic vibration / **G. Vasyliiev** // *Young Scientists Conference on Material Science and Surface Engineering (MSSE2019).* Lviv. 2019. – P. 54-55.
- 28) Розподіл гальванічних струмів при диференційній аерації в системі труба-відвід / **Г. С. Васильєв**, О.В. Коваль // Збірка тез доповідей учасників IX Міжнародної науково-технічної конференції. Дніпро. – 2019. – Т.1. – С. 101.
- 29) Потенціодинамічні дослідження базису пітингостійкості аустенітної сталі AISI 316 при накладанні ультразвукової вібрації / **Г. С. Васильєв**, Н.С. Берегова, Д. В. Мальцева // Збірка тез доповідей учасників IX Міжнародної науково-технічної конференції. Дніпро. – 2019. – Т.1. – С. 100.
- 30) Антискалантні властивості екстрактів рослинної сировини в умовах катодної кристалізації карбонатів / **Г. С. Васильєв**, О. О. Калінчук, В. І. Воробйова // Збірка тез доповідей учасників IX Міжнародної науково-технічної конференції. Дніпро. – 2019. – Т.1. – С. 79.

- 31) Вплив ультразвукових коливань на протікання пітингової корозії нержавіючої сталі AISI 316 / **Г. С. Васильєв**, М.О. Підбуртний // Збірка тез доповідей учасників VII Міжнародної конференції (Київ). – 2018. – С.104.
- 32) Роль гідродинаміки потоку у формуванні протикорозійних шарів / **Г. С. Васильєв**, О.М. Чигрин, М.О. Підбуртний // Збірка тез доповідей учасників VII Міжнародної конференції (Київ). – 2018. – С.102.
- 33) Визначення поляризаційного опору в умовах утворення важкорозчинних продуктів корозії заліза / **Г. С. Васильєв** // Збірка тез доповідей учасників XXV Відкрита науково-технічна конференція молодих науковців і спеціалістів «КМН-2017» (Львів). – 2017.
- 34) Розробка автоматичної системи хімічної деаерації теплоносія на основі методу поляризаційного опору / **Г. С. Васильєв**, Б. В. Глушко // Збірка тез доповідей учасників VIII Міжнародної науково-технічної конференції. Дніпропетровськ. – 2017. – Т.1. – С.78-79.
- 35) Вплив ультразвукової вібрації на базис пітингостійкості нержавіючої сталі під шаром накипу / **Г. С. Васильєв**, Кушнірчук С.А. // Збірка тез доповідей учасників VIII Міжнародної науково-технічної конференції. Дніпропетровськ. – 2017. – Т.1. – С.48-49.
- 36) Дослідження впливу поліфосфатного інгібітору на швидкість корозії сталі у водогінній воді / **Г. С. Васильєв**, О.М. Чигрин, М.О. Підбуртний // Збірка тез доповідей учасників VIII Міжнародної науково-технічної конференції. Дніпропетровськ. – 2017. – Т.1. – С.107-108.
- 37) Вплив протікання змінного струму на корозію сталі у водогінній воді / **Г. С. Васильєв**, М.О. Підбуртний // Збірка тез доповідей учасників VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ). – 2016. – С.123
- 38) Вплив ультразвукового випромінювання на базис пітингостійкості нержавіючої сталі / **Г. С. Васильєв**, Кушнірчук С.А. // Збірка тез доповідей учасників VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ). – 2016. – С.106
- 39) Установа для формування та дослідження протикорозійних властивостей карбонатного осаду в ультразвуковому полі / **Г. С. Васильєв**, С.М. Васильєва, А.А. Новосад, Ю.С. Герасименко // Міжнародна конференція «Сучасні проблеми електрохімії : освіта, наука, виробництво» (Харків). – 2015. – С. 71-72 с.
- 40) Промислові випробування засобів корозійного моніторингу систем теплопостачання / **Г. С. Васильєв**, Ю.С. Герасименко // Міжнародна конференція «Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво» (Харків). – 2015. – с. 66-67.
- 41) Вдосконалена методика випробувань сталі на стійкість до пітингової корозії / **Г. С. Васильєв**, Кушнірчук С.А. // Міжнародна конференція «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ). – 2015. – С.18-19.



## АНОТАЦІЯ

Васильєв Г.С. Комплексне забезпечення корозійнобезпечної експлуатації систем тепловодопостачання житлово-комунальної інфраструктури. – Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.14 «хімічний опір матеріалів та захист від корозії». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2023.

Робота направлена на вирішення науково-технічної проблеми надійної та ефективної експлуатації систем господарсько-питного водопостачання та комунального тепlopостачання житлово-комунальної інфраструктури за рахунок зниження корозійного руйнування трубопроводів та зниження осадження накипу в теплообмінному обладнанні. Проблема вирішується за рахунок впровадження альтернативного підходу до водопідготовки у теплових мережах шляхом дозування реагентів комплексної дії на основі даних корозійного моніторингу, підвищення ефективності та надійності роботи пластинчатих теплообмінників теплових пунктів при накладанні ультразвукової вібрації та підвищення корозійної стійкості трубопроводів систем гарячого водопостачання шляхом впровадження комплексу експлуатаційних заходів.

Продемонстровано зв'язок між фазовим складом продуктів корозії, умовами експлуатації сталі та електрохімічною активністю. Визначено, що у холодній водогінній воді формуються електрохімічно активні продукти корозії, що призводить до отримання завищених даних швидкості корозії при використанні поляризаційних методів вимірювання. Показана можливість контролю за електрохімічною активністю продуктів корозії сталі та її впливом на визначення поляризаційного опору за величиною електродного потенціалу.

Досліджено антискалантні та протикорозійні властивості рослинних екстрактів: ріпаку, кормової редьки та цукрового буряку. Встановлено, що всі три досліджувані екстракти здатні знижувати швидкість корозії, проте лише екстракт редьки знижує накипоутворення на 78,7% та процес корозії на 75%.

Вперше показано, що прикладення ультразвукової вібрації частотою 28 кГц призводить до зсуву потенціалу пітингу в анодний бік та знижує швидкість розчинення сталі в області пітингу до 30 разів. Визначено механізм репасивації пітингів під дією ультразвукової вібрації, що полягає у вилученні продуктів корозії над зонами пітингу через погіршення їх адгезії до вібруючої поверхні. Рух електроліту, спричинений вібрацією, призводить до подальшого ослаблення адгезії продуктів корозії і сприяє проникненню свіжого насиченого киснем електроліту всередину пітингу, що призводить до швидкої репасивації активного металу.

Основні результати роботи введено в нормативні документи, що регламентують будівництво та експлуатацію систем тепловодопостачання, зокрема в ДБН В.2.5-39:2008 «Інженерне обладнання будинків і споруд. Зовнішні мережі та споруди. Теплові мережі» (змiна №1 від 01.07.2018).

## ABSTRACT

Vasylyev G.S. Complex provision of corrosion-safe operation of heat and water supply systems of residential and utility infrastructure. – The manuscript. Thesis for the degree of the Doctor of Technical Sciences in the specialty 05.17.14 "chemical resistance of materials and protection against corrosion". - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2023.

The work is aimed at solving the scientific and technical problem of reliable and efficient operation of drinking water supply and municipal heat supply of housing and communal infrastructure by reducing the corrosion destruction of pipelines and reducing scale deposition in heat exchange equipment. The problem is solved by introducing an alternative approach to water treatment in heating networks by dosing reagents of complex action based on corrosion monitoring data, increasing the efficiency and reliability of plate heat exchangers of heat points by applying ultrasonic vibration and increasing corrosion resistance of hot water supply systems.

The relationship between the phase composition of corrosion products, steel operating conditions and electrochemical activity has been demonstrated. It is determined that electrochemically active corrosion products are formed in cold tap water, which leads to inflated corrosion rate data using polarization measurement methods. The share of electrochemically active corrosion products decreases with increasing water temperature and flow rate, due to the predominant formation of electrochemically inert precipitates of calcium carbonate. The possibility of control over the electrochemical activity of steel corrosion products and its influence on the determination of polarization resistance by the magnitude of the electrode potential is shown.

Antiscalant and anticorrosive properties of plant extracts: rapeseed, fodder radish and sugar beet have been studied. The component composition of the extracts was analyzed by the method of gas-chromatography mass-spectroscopy. The anti-scaling efficiency was investigated by the methods of electrochemical shift of the carbon balance during cathodic reduction of oxygen and during thermal crystallization. It was established that the alcohol extract of radish cake has an anti-scale effect, the scale inhibition efficiency is 75%. At the same time, limited modification of the corrosive environment with environmentally friendly, safe compounds leads to a decrease in the rate of corrosion due to the formation of a protective film on the surface of the metal.

It has been shown for the first time that the application of ultrasonic vibration with a frequency of 28 kHz and 1.2 W to the end face of a steel plate made of AISI 304, 316 steel 0.4 mm thick shifts the pitting potential by at least 120 mV anode and reduces the dissolution rate pitting area up to 30 times. It is proposed to replace the introduction of ultrasound into the environment with the application of ultrasonic vibration to the metal. The speed of sound propagation in metal is 3.8 times greater than in water, due to this, the area of influence of vibration increases, and the power of ultrasound decreases. This simultaneously allows for surface treatment in the pre-cavitation mode and leads to energy savings. The mechanism of repassivation of pitting under the action of ultrasonic vibration is determined, which consists in removal of

corrosion products over pitting zones due to deterioration of their adhesion to the vibrating surface. Detachment of corrosion products occurs when the force of inertia, which appeared under the action of vibration, exceeds the force of adhesion. The movement of the electrolyte caused by vibration leads to a further weakening of the adhesion of corrosion products and promotes the penetration of fresh oxygen-saturated electrolyte into the pit, which leads to rapid repassivation of the active metal.

The mode of operation of the hot water supply system to minimize corrosion processes is determined. To reduce the corrosion rate of low-carbon steel in hot water supply systems, the water velocity should be maintained above 0.3 m/s, and the volume of water collection of the hot water supply system should be at least 30% of the system volume per hour. A higher flow rate reduces the thickness of the diffusion layer and allows oxygen to reach the metal surface faster. Increasing the supply of oxygen accelerates corrosion and alkalizing in the cathodic zones. In addition, a higher flow rate increases the supply of  $\text{HCO}_3^-$  ions, forming a protective carbonate layer. Thus, the surface is completely covered with a layer of small calcite crystals, which acts as a barrier to oxygen, and the rate of corrosion is reduced. A higher flow rate also improves the blocking properties of the surface layer in the anodic zones. A thinner diffusion layer and a larger supply of oxygen move the site of the reaction from the volume of the solution to the pore. This supports the oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  ions in the pores and prevents their penetration into the solution volume, thereby blocking the pores with  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  dehydration products. The formed layer is dense, firmly attached to the surface and can self-heal.

The influence of flow distribution at pipe connection on the occurrence and localization of differential aeration pairs is theoretically substantiated and experimentally confirmed. It was found that the smallest influence of differential aeration pairs is observed at a flow rate of 0.3 m/s, and the coefficient of water distribution between the main and side channel at the pipe connection is 1 : 1 and above. It is shown that the area of cathodic protection in the anodic dissolution of the magnesium electrode in the pipelines of hot water supply systems extends 10-15 cm from the anode. The rest of the surface of the pipelines is protected from corrosion by raising the pH of the solution and the formation on the corroding surface of the metal stable layers of carbonate sediments that prevent access of oxygen to the surface.

The main results of the work are introduced in the normative documents: Change №.1 from 01.01.2018 in DBN B.2.5-39: 2008 "Engineering equipment of buildings and structures. External networks and structures. Heating networks".