

## АНОТАЦІЯ

*Шуриберко М. М.* Кондиціонування води для ресурсоефективних екологічно безпечних водоциркуляційних систем. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 101 «Екологія». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2020.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню проблем зниження екологічної небезпеки при експлуатації водоциркуляційних систем у промисловості. Наявні розчинені у воді солі та гази викликають корозію металів та відкладання на стінках обладнання продуктів накипоутворення. Це, в свою чергу, призводить до суттєвих витрат на експлуатацію та ремонт обладнання, а також до збільшення об'ємів скиду продувочних вод у гідромережу і, відповідно, до збільшення об'ємів забору свіжої води. Для підвищення ефективності використання води у водоциркуляційних системах рекомендовано застосовувати інгібітори корозії та накипоутворення. Також для стабілізації води використовують редоксанти на основі іонообмінних матеріалів, що забезпечують зниження корозійної агресивності води.

У першому розділі описано сучасні методи кондиціонування води для водоциркуляційних систем. Для даних систем використовують процеси пом'якшення води за допомогою хімічних та фізико-хімічних методів, які мають свої переваги та недоліки.

Наявність у воді солей кальцію та магнію викликає різні проблеми під час її використання у промислових потребах. Тому в процесах кондиціонування води застосовують стабілізатори накипоутворення. Для очищення металевих поверхонь від накипу використовують травильні розчини для зняття осадоутворень. Основні вимоги до таких композицій є їх

висока ефективність, низька агресивність до корозії, нетоксичність та комплексна дія.

Існує також проблема захисту обладнання від корозії, що контактує з високомінералізованими водами. В представленій роботі проведені дослідження щодо зменшення корозійної агресивності таких середовищ.

Процеси корозійного руйнування обладнання та труб посилюються завдяки наявності у воді розчинених корозійно активних газів. В основному це наявний розчинений у воді кисень. Для нього характерний двоякий вплив на процеси корозії: як пасиватор – сприяє утворенню пасиваційної захисної плівки та як активний деполяризатор – викликає посилення корозії. Для знекиснення води застосовують фізичні та хімічні методи. Найперспективнішим методом є застосування редокситів.

У другому розділі дисертаційної роботи представлені об'єкти та методологія досліджень, що включає в себе опис, характеристику, фізико-хімічні властивості середовищ, матеріалів та реагентів, що використовувалися та представлені в наступних розділах дисертації. Об'єктами дослідження була водопровідна, артезіанська та натрій-катионована вода, а також модельні розчини. У розділі описані методи дослідження стабілізації природної води, корозійних процесів, модифікування іонітів сполуками хімічних елементів змінної валентності та процеси знекиснення води на модифікованих сорбентах. Наведені методики для контролю фізико-хімічних процесів та визначення концентрацій речовин у воді.

У третьому розділі роботи представлені результати розробки та оцінки ефективності інгібіторів корозії та накипоутворення для промислових водоциркуляційних систем.

Розроблено нові інгібітори корозії і накипоутворення з використанням доступних реагентів, які забезпечують стабільність води по відношенню до осадковідкладення на рівні 95–100 % і високу ефективність захисту сталі від корозії в аерованих середовищах на рівні 90–98 %. По ефективності вони не поступаються кращим із відомих стабілізаторів накипоутворення –

оксиетилендифосфоновій та нітрилотриметилфосфоновій кислотам, як в прісних, так і в мінералізованих середовищах в широкому діапазоні температур.

Показано, що всі композиції травильних розчинів, які створені на основі соляної, сірчаної, фосфорної кислот в присутності уротропіну або уротропіну з тіокарбамідом, мають більшу корозійну агресивність, ніж водопровідна вода. Найменшою корозійною агресивністю серед розглянутих варіантів характеризується композиція Р-29, яка створена на основі ортофосфорної кислоти і застосовується в якості реагента для зняття продуктів накипоутворення – карбонатів та сульфатів кальцію.

Доведено, що розчинність карбонату кальцію і сульфату кальцію суттєво відрізняються. Найбільшу розчинність по сульфату кальцію серед розглянутих кислот має соляна кислота. Незважаючи на меншу розчинність сульфату кальцію у фосфонових кислотах у порівнянні з соляною кислотою, їх використання для відмивання обладнання є доцільним, так як дані сполуки є ефективними стабілізаторами накипоутворення та інгібіторами корозії металу.

Проведено оцінку ефективності використання розробленої композиції Р-33 в якості стабілізатора накипоутворення для високомінералізованих вод. Здійснено дослідно-промислові випробування інгібітора солевідкладення Р-33 для захисту обладнання ГЗНГ№3 (ГЗ-3) та ГТУ-3 «Струтин» НГВУ «Долинанафтогаз». Рекомендовано промислове впровадження суміші Р-33 для захисту трубопроводів та обладнання на «Долинанафтогаз».

Визначено корозійну агресивність композицій різного водно-нафто-мінерального складу. Показано, що мінералізовані водні розчини є більш корозійно агресивними, аніж їх композиції з нафтою. Виявлено, що інгібітор на основі алкілімідазоліну забезпечує високу ефективність захисту сталі від корозії у мінералізованих водно-нафтових емульсіях при температурах від 30 °С до 80 °С. Встановлено, що інгібітори на основі алкілімідазоліну у водно-органічних емульсіях на основі мінералізованої води та петролейного ефіру ефективні лише за невисоких температур.

У четвертому розділі дисертаційної роботи представлені результати розробки нових систем знекиснення води для теплоенергетичних установок.

Наведено переваги та недоліки редокситів у  $\text{Fe}^{2+}$ -формі та  $\text{Na}^+$ -формі, модифікованого  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , у процесах знекиснення води. Показано, що модифіковані катіоніти КУ-2-8 та Dowex Mac-3 у  $\text{Fe}^{2+}$ -формі характеризуються великою відновлювальною здатністю. При збільшенні мінералізації води це супроводжується вимиванням іонів заліза з іоніту, що в свою чергу суттєво ускладнює процес регенерації редокситу.

Показано, що сорбція сульфат-аніонів на високоосновних аніонітах в сольовій формі залежить від концентрації розчину сульфату натрію. Встановлено, що при обробці в динамічних умовах слабокислотних аніонітів в сольовій та основній формі розчинами сульфату та бісульфату натрію ємність по сульфатах зростає із підвищенням концентрації розчинів.

Визначено ємність аніоніту АВ-17-8 по сульфат-аніонах із розчинів метабісульфату натрію. Показано, що сорбційна ємність не залежить від форми аніоніту, а визначається вихідною концентрацією метабісульфату натрію. Проведено йодометричну оцінку відновлювальної здатності аніоніту АВ-17-8 в залежності від його форми при модифікуванні метабісульфатом натрію та відмічено високі значення за всіх умов.

Визначено вплив аніонів, розчинених у воді, що знекиснюється, на аніоніти в сульфатній формі. Показано, що сульфати та хлориди певною мірою вилучаються із води з частковою, інколи із незначною десорбцією сульфат-аніонів.

Визначено ефективність одностадійного знекиснення води за допомогою редокситу МЗ. Показано, що двохступенева стабілізаційна обробка, яка включає в себе знекиснення води та її подальше натрій-катіонування, є більш ефективною. Встановлено, що при використанні пом'якшеної води ефективність знекиснення води на фільтрі, заповненому редокситом та катіонообмінному фільтрі в  $\text{Na}^+$ -формі зростає, як і ефективність вилучення іонів заліза. Досліджено вплив швидкості

фільтрування на процеси знекиснення води та видалення з неї іонів заліза. Показано зворотню лінійну залежність ефективності видалення сполук від швидкості фільтрування.

На основі отриманих результатів досліджень було розроблено принципову технологічну схему установки знекиснення води для виробництва пари та мереж тепlopостачання. Представлена схема дозволяє отримати повністю знекиснену демінералізовану воду. Також вона передбачає переробку всіх рідких відходів у продукцію, яка може бути використаною в цій же технології.

**Ключові слова:** кондиціонування води, водоциркуляційні системи, стабілізація води, інгібітори корозії та накопування, редоксит, знекиснення води

## SUMMARY

*Shuryberko M. M.* Water conditioning for resource-efficient ecologically safe water circulation systems. – Qualified scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation for the degree of PhD on specialty 101 "Ecology". – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2020.

The dissertation is devoted to solving the problems of reducing the ecological danger in the operation of water circulation systems in industry. Available salts and gases dissolved in water cause corrosion of metals and deposits of scaling products on the walls of equipment. This, in turn, leads to significant costs for the operation and repair of the equipment, as well as an increase in the volume of discharge of purge water into the hydropower network and, consequently, an increase in the volume of fresh water intake. To improve the efficiency of water use in water circulation systems, it is recommended to use corrosion inhibitors and scale formation. Redoxites based on ion-exchange materials are also used to stabilize water, which reduce the corrosive aggressiveness of water.

The first section describes current water conditioning methods for water circulation systems. These systems use water softening processes using chemical and physico-chemical methods, which have their advantages and disadvantages.

The presence of calcium and magnesium salts in water causes various problems when used in industrial applications. Therefore, in the processes of water conditioning use scale stabilizers are used. To remove metal surfaces from scum, etching solutions are used to remove sedimentation. The main requirements for such compositions are their high efficiency, low corrosion aggression, non-toxicity and complex action.

There is also the problem of protecting the equipment from corrosion in contact with highly mineralized water. In the presented work, researches have been conducted to reduce the corrosive aggressiveness of such media.

The processes of corrosion destruction of equipment and pipes are exacerbated by the presence of dissolved corrosive gases in water. Basically, it is oxygen dissolved in water. It is characterized by a twofold effect on corrosion processes: as a passivator – promotes the formation of a passivation protective film and as an active depolarizer – causes a corrosion enhancement. Physical, chemical methods and the use of redox are used for water deoxidation. The most promising method is the use of redox.

The second section of the dissertation presents the objects and methodology of the research, which includes the description, characterization, physicochemical properties of the media, materials and reagents used and presented in the following sections of the dissertation. The objects of study were tap, artesian and sodium-cationic water, and each model solution. The section describes methods for studying the stabilization of natural water, corrosion processes, modification of ionites by compounds of chemical elements of variable valence, and processes of water oxidation on modified sorbents. Methods for control of physicochemical processes and concentrations of substances in water are presented.

The third section presents the results of the development and evaluation of the effectiveness of corrosion inhibitors and scale formation for industrial water circulation systems.

New inhibitors of corrosion and scale formation using available reagents have been developed that provide water stability against sedimentation at 95–100 % and high efficiency of steel protection against corrosion in aerated environments at 90–98 %. In efficiency, they are not inferior to the best known stabilizers of scale formation – oxy-ethylenediphosphonic and nitrilotrimethylphosphonic acids, both in fresh and mineralized environments in a wide range of temperatures.

It is shown that all compositions of etching solutions, which are based on hydrochloric, sulfuric, phosphoric acids in the presence of urotropin or uro-tropin with thiourea, have more corrosive aggressiveness than water-borne water. The least corrosive aggressiveness among the considered variants is characterized by the

composition R-29, which is created on the basis of orthophosphoric acid and is used as a reagent for the removal of products on-boiling - carbonates and calcium sulfates.

It is proved that the solubility of calcium carbonate and calcium sulfate differ substantially. Hydrochloric acid has the highest solubility in calcium sulfate among dissolved acids. Despite the lower solubility of calcium sulfate in phosphonic acids compared to hydrochloric acid, their use for washing equipment is appropriate, since these compounds are effective stabilizers of scaling and corrosion inhibitors of metal.

The efficiency of using the developed composition R-33 as a scale stabilizer for highly mineralized waters is evaluated. Experimental and industrial tests of the salt deposition inhibitor R-33 for the protection of equipment GZNG №3 (GZ-3) and GTU-3 "Strutin" of NGVU "Dolinaftogaz" were carried out. The industrial introduction of the R-33 mixture is recommended for the protection of pipelines and equipment at Dolinaftogaz.

Corrosive aggressiveness of compositions of different water-oil-mineral composition was determined. Mineralized aqueous solutions have been shown to be more corrosive to corrosion than their petroleum compositions. It is shown that alkyimidazoline-based inhibitor provides high efficiency of corrosion protection of steel in mineralized water-oil emulsions at temperatures from 30 °C to 80 °C. It has been found that alkyimidazoline-based inhibitors in water-organic emulsions based on mineralized water and petroleum ether are effective only at low temperatures.

The fourth section of the dissertation presents the results of the development of new systems of water desalination for thermal power plants.

Advantages and disadvantages of redox in  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$ -form modified with  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  in the process of water deoxidation are presented. The modified CU-2-8 and Dowex Mac-3 cations in the  $\text{Fe}^{2+}$ -form have been shown to be highly resilient. With increasing mineralization of water, this is accompanied by the leaching of iron ions from the ionite, which in turn significantly complicates the process of regeneration of redox.

It is shown that the sorption of sulfite anions on highly basic anionites in salt form depends on the concentration of sodium sulfite solution. It is established that



during the treatment under dynamic conditions of weak acid anionites in salt and basic form with solutions of sodium sulfite and bisulfite the capacity of sulfites increases with increasing concentration of solutions.

The capacity of the AV-17-8 anionite by sulfite anions from sodium metabisulfite solutions was determined. It is shown that the sorption capacity does not depend on the anion exchange rate, but is determined by the initial concentration of metabisulphite on-trio. Iodometric estimation of the restorative ability of the anion exchanger AV-17-8, depending on its shape, when modified with sodium metabisulphite, and high values under all conditions were noted

The effect of anions dissolved in the water to be decontaminated on anionites in sulfite form is determined. Sulphates and chlorides have been shown to be removed from partial water, sometimes with little desorption of sulphite anions.

The efficiency of one-stage water oxidation with the help of M3 redox was determined. It has been shown that two-stage stabilization treatment, which includes water oxidation and its subsequent sodium cation, is more effective. It has been found that when softened water is used, the efficiency of water deoxidation on the filter filled with redoxite and the kata-exchange filter in the Na<sup>+</sup>-form increases, as does the efficiency of extracting iron ions. The effect of filtration rate on the processes of water deoxidation and removal of iron ions were investigated. The inverse linear dependence of the removal efficiency of the compounds on the filtration rate is shown.

On the basis of the results of the research, a principle scheme for the installation of water decontamination for steam production and heat supply networks was developed. The presented scheme allows to obtain completely de-oxygenated demineralized water. It also involves the conversion of all liquid waste into products that can be used in the same technology.

**Key words:** water conditioning, water circulation systems, water stabilization, corrosion and scale formation inhibitors, redox, deoxygenation of water

## Список публікацій здобувача:

### *Стаття у іноземному науковому виданні*

1. **Shuryberko M.** The deoxygenation of water by batch on the iron containing composites basis / **M. Shuryberko**, T. Shabliy, M. Gomelya, N. Gluchenko // East European Scientific Journal, 2019. – № 9 (49), part 3 – P. 65–71.

### *Статті, які входять до наукометричних баз даних*

2. **Shuryberko M.** Study of the sorption and desorption processes of sulfites on the anion-exchange redoxites / **M. Shuryberko**, M. Homelia, T. Shabliy, V. Tsveniuk // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2017. – № 6/6 (90) – P. 47–52.

3. Гомеля Н. Д. Новые ингибиторы коррозии и отложения осадков для систем водоциркуляции / Н. Д. Гомеля, Т. А. Шаблий, А. Г. Трохименко, **М. М. Шуриберко** // Химия и технология воды, 2017. – Т. 39, № 2. – С. 169–177.

4. **Shuryberko M.** Development of reagents for protection of equipment of water supply systems from scale and corrosion / **M. Shuryberko**, M. Gomelya, T. Shabliy, K. Chuprova // Technology Audit and Production Reserves, 2018. – № 5/3 (43). – P. 27–32.

5. **Shuryberko M.** Development of new compositions for reducing the corrosive aggressiveness of oil-containing water / **M. Shuryberko**, M. Gomelya, N. Gluchenko, K. Chuprova, T. Overchenko // Technology Audit and Production Reserves, 2018. – № 6/3 (44). – P. 25–30.

6. **Шуриберко М. М.** Дослідження та оцінка ефективності реагентів для стабілізаційної обробки води / **М. М. Шуриберко**, М. Д. Гомеля, Т. О. Шаблій // Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського, Технічні науки, 2018. – Том 29 (68). № 1, частина 2. – С. 191–195.

### *Патент на корисну модель*

7. Патент на корисну модель №113546 Україна, МПК С23F 11/08, С02F 5/10. Спосіб отримання інгібітора накипоутворення та корозії металів у водному середовищі / Гомеля М. Д., **Шуриберко М. М.**, Макаренко І. М.,

Корда Т. О., Трус І. М. // № 201604431; Заявл. 21.04.2016; Опубл. 10.02.2017 р., Бюл. №3.

*Тези доповідей в збірках матеріалів конференції*

8. Гомеля М. Д. Розробка реагентів та технологій кондиціонування води для ресурсозберігаючих систем охолодження / М. Д. Гомеля, І. М. Трус, **М. М. Шуриберко** // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: IV Міжнародна науково-практична конференція, 26–28 жовтня 2016 р., м. Київ, 2016. – С. 75–77.

9. **Шуриберко М. М.** Разработка новых ингибиторов осадкоотложения для водоциркуляционных систем / **М. М. Шуриберко**, Т.О. Шаблій // «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку»: VI Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція викладачів, аспірантів та студентів, 7–15 листопада 2016 р., м. Ірпінь, 2016. – С. 209–210.

10. Гомеля М. Д. Знекиснення води для енергетичних систем шляхом використання модифікованих катіонітів / М. Д. Гомеля, О. І. Іваненко, М. М. Шуриберко // «Економіка природокористування: стан, проблеми, перспективи»: Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція, 13–20 березня 2017 р., м. Ірпінь, 2017. – С. 50–59.

11. **Шуриберко М. М.** Дослідження процесів десорбції сульфідів на аніонообмінних редокситах / **М. М. Шуриберко**, В. А. Цвенюк, Т. О. Шаблій // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: V Міжнародна науково-практична конференція, 26–27 жовтня 2017 р., м. Київ, 2017. – С. 233–236.

12. **Шуриберко М. М.** Оцінка ефективності реагентів для стабілізаційної обробки води циркуляційних систем / **М. М. Шуриберко**, Є. С. Булгаков, Т. О. Шаблій // «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку»: VII Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція викладачів, аспірантів та студентів, 13–20 листопада 2017 р., м. Ірпінь, 2017. – С. 132–134.

13. **Шуриберко М. М.** Дослідження та оцінка нових інгібіторів накипоутворення та корозії для водоциркуляційних систем / **М. М. Шуриберко**, Т. О. Шаблій, М. Д. Гомеля // «Modern methods, innovations, and experience of practical application in the field of the technical sciences»: International research and practice conference, 27–28 грудня 2017 р., м. Радом, Польща, 2017. – С. 191–194.

14. **Шуриберко М. М.** Дослідження ефективності інгібіторів для стабілізаційної обробки води при різних температурних умовах / **М. М. Шуриберко**, В. А. Цвенюк, Т. О. Шаблій // «Економіка природокористування: стан, проблеми, перспективи»: IV Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція, 12–18 березня 2018 р., м. Ірпінь, 2018. – С. 139–143.

15. **Шуриберко М. М.** Розробка та дослідження інгібіторів для захисту водоциркуляційних систем від солевідкладення та корозії / **М. М. Шуриберко**, Т. О. Шаблій, Д. Є. Бенатов // «Екологія. Людина. Суспільство»: XX Міжнародна науково-практична конференція, 23 травня 2019 р., м. Київ, 2019. – С. 89–90.

16. **Шуриберко М. М.** Визначення ефективності дії реагентів для захисту обладнання систем водопостачання / **М. М. Шуриберко**, Т. О. Шаблій, М. Г. Добкіна // «Тиждень еколога – 2019»: Міжнародний науковий симпозіум, 7–10 жовтня 2019 р., м. Кам'янське, 2019. – С. 90–93.

17. **Шуриберко М.** Дослідження процесів знекиснення води за допомогою модифікованих редокситів на основі залізомістких композитів / **М. Шуриберко**, М. Гомеля, Т. Шаблій // «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки»: III Міжнародна науково-практична конференція, 14–15 листопада 2019 р., м. Київ, 2019. – С. 157–159.

18. **Шуриберко М. М.** Дослідження і розробка інгібіторів та композицій для зменшення корозійної агресивності водонафтових середовищ / **М. М. Шуриберко**, М. Д. Гомеля, Т. О. Шаблій // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: VI Міжнародна науково-практична конференція, 14–15 листопада 2019 р., м. Київ, 2019. – С. 223–226.