

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

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

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**Васильєв Георгій Степанович**

УДК 620.193, 620.197

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

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

05.17.14 – хімічний опір матеріалів та захист від корозії

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають посилання на відповідне джерело  
\_\_\_\_\_ Г.С. Васильєв

Київ – 2023

## АНОТАЦІЯ

Васильєв Г.С. Комплексне забезпечення корозійнобезпечної експлуатації систем тепловодопостачання житлово-комунальної інфраструктури. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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 корозійнобезпечної 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 шляхом впливу на поверхню розділу фаз метал/корозійне середовище і обмеженого впливу на корозійне середовище 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. Впровадження розроблених у роботі підходів не потребує внесення змін у конструкцію систем тепловодопостачання.

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, 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. Проаналізована 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 досліджень. 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 вуглекисневої рівноваги за рахунок електровідновлення кисню, а також метод термічної кристалізації. Для аналізу фазових шарів на поверхні металу використовували методи ІЧ-спектроскопії, рентгенофлюорисцентного та рентгеноструктурного аналізу. Морфологію поверхні та осадів досліджували методами скануючої електронної мікроскопії. Для прогнозування фізико-хімічних процесів використовували методи мультифізичного моделювання в середовищі Comsol Multiphysics.

У третьому розділі приведені результати аналізу впливу умов експлуатації корозійного досліджуваної корозійної системи на електрохімічну активність продуктів корозії. Електрохімічна активність продуктів корозії обумовлена тим, що важкорозчинні сполуки тривалентного заліза виступають

деполяризатором корозійного процесу. Поява на поверхні сталі додаткового деполяризатора не призводить до зростання швидкості корозії. Це пов'язано із тим, що шар гідроксиду, який містить іони  $Fe^{3+}$ , одночасно відіграє роль бар'єру для доступу кисню до поверхні металу. Швидкість деполяризації 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  $Fe^{3+}$  та зниженню швидкості корозії внаслідок блокування поверхні сталі від доступу кисню. Визначено, що вплив електрохімічно активних продуктів корозії у холодній водогінній воді призводить до завищення визначеного значення швидкості корозії на 60 % при використанні поляризаційних методів вимірювання. Збільшення температури води до 60 °С, твердості до 4,5 ммоль/дм<sup>3</sup> і швидкості потоку до 0,4 м/с веде до переважного утворення на поверхні металу шару карбонатних осадів, що не проявляють електрохімічної активності.

У четвертому розділі наведені результати випробувань зразків багатотонажних продуктів переробки агропромислового комплексу сімейства хрестоцвітів в якості сировини для отримання «зелених» інгібіторів корозії для систем теплопостачання. Методом хромато-мас-спектроскопії проведено аналіз компонентного складу екстрактів. Протинакипну ефективність досліджено методами електрохімічного зміщення вуглекисневої рівноваги при катодному відновленні кисню та при термічній кристалізації. Встановлено, що протинакипний ефект проявляє спиртовий екстракт макухи редьки, ефективність інгібування накипу становить 75%. В той же час обмежена модифікація корозійного середовища екологічно-чистими, безпечними сполуками веде до зниження швидкості корозії за рахунок утворення на поверхні металу захисної плівки.

В п'ятому розділі роботи наводяться результати впливу ультразвукової вібрації на стійкість легованих сталей AISI 430, 304, 316 до пітингової корозії в хлоридвмісних середовищах. Через санітарні обмеження для питної води, захист теплообмінних поверхонь пластинчатих апаратів у теплових пунктах неможливо здійснити із застосуванням інгібіторів корозії. Перспективним підходом для підвищення пітингостійкості високолегованих сталей до локальних видів корозії є застосування ультразвуку, але ультразвукова обробка середовища має дуже обмежений радіус дії – 10-50 см від випромінювача. Збільшення радіусу дії вимагає підвищення потужності ультразвуку, що може негативно впливати на метал, викликаючи кавітаційне руйнування. Запропоновано замінити введення ультразвуку у середовище на прикладання ультразвукової вібрації до металу. Швидкість поширення звуку в металі більше ніж у воді у 3,8 рази, за рахунок цього зона впливу вібрації збільшується, а потужність ультразвуку зменшується. Це одночасно дозволяє забезпечити обробку поверхні в докавітаційному режимі та веде до енергозбереження. Показано, що накладання ультразвукової вібрації частотою 28 кГц і потужністю 1,2 Вт призводить до зміщення потенціалу пітингу на 100-150 мВ в анодну сторону, а струм розчинення сталі через пітинги знижується в 10-30 разів при накладанні вібрації. Встановлено механізм ультразвукового пригнічення пітингу, який полягає у вібраційному зниженні адгезії шару осаду над зоною пітингу, що веде до нейтралізації кислого середовища в зоні пітингу та репасивації металу внаслідок інтенсивного перемішування розчину в приповерхневому шарі. Показано, що залежність зміщення потенціалу пітингу від прикладеної потужності ультразвуку має лінійний характер. Ефективність ультразвукового пригнічення пітингів підтверджена методами оптичної та електронної мікроскопії поверхні після випробувань, даними хронометрії та кулонометрії та зміни маси в результаті анодної поляризації.

В шостому розділі наведені результати досліджень впливу режимів роботи системи гарячого водопостачання на утворення стійких захисних шарів на внутрішній поверхні трубопроводів. Показано, що підтримання

швидкості потоку не нижче 0,3 м/с та рівня підживлення системи гарячого водопостачання не менше 30% об'єму систему на годину дозволяє знизити швидкість корозії сталевих трубопроводів принаймні у 2 рази за рахунок утворення на їх поверхні природного захисного шару із продуктів корозії та осадів солей твердості. Більша швидкість потоку зменшує товщину дифузійного шару і дозволяє кисню швидше досягати поверхні металу. Збільшення подачі кисню прискорює корозію і підлюговування 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 окислення іонів  $\text{Fe}^{2+}$  у порах і запобігає їх проникненню в об'єм розчин, блокуючи тим самим пори продуктами зневоднення  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Сформований шар щільний, міцно зчеплений з поверхнею і має здатність до самовідновлення. Показано, що встановлення в систему гарячого водопостачання електролізерних установок з магнієвим анодом дозволяє захистити катодно лише незначну ділянку труби (10-15 см) навколо магнієвого анода. Решта поверхні металу захищається за рахунок посилення захисних властивостей карбонатів в присутності електрохімічно введених іонів магнію. Визначено оптимальне співвідношення потоків у з'єднаннях труб системи гарячого водопостачання. Так, для мінімізації негативного впливу пар диференційної аерації бажано підтримувати рівномірний розподіл потоків у з'єднаннях труб, а швидкість потоку не нижче 0,3 м/с.

У цьому розділі роботи приведені розробки засобів корозійного контролю та протикорозійного захисту, результати їх промислових випробувань та впровадження. Для надійної роботи засобів корозійного моніторингу в умовах утворення електрохімічно активних продуктів корозії

розроблено нову конструкцію датчика, який можна вилучати із трубопроводу без зупинки останнього. Розроблені нові мікропроцесорні корозиметри, що можуть в автоматичному режимі керувати дозуючим обладнанням для введення інгібітору корозії. На основі корозиметрів, які додатково обладнано GSM-модулем дистанційної передачі показань, побудована система дистанційного корозійного моніторингу. Проведені успішні промислові випробування такої системи в умовах реагентної водопідготовки на районній котельні міста Києва та показана можливість переходу від традиційної водопідготовки до реагентної без погіршення якості теплоносія. В результаті випробувань було встановлено, що розбіжність між методами не перевищує 5-15 % для котельних різних типів. 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 протикорозійної та протинакипної ефективності ультразвукової вібрації на теплообмінному апараті. Визначено мінімальну потужність ультразвуку, необхідну для підтримання безнакипного режиму роботи пластинчатого теплообмінника, яка становить 100 Вт/м<sup>2</sup>. Ультразвукова вібрація запобігає утворенню кристалів карбонату на поверхні теплообмінних пластин, забезпечуючи підтримання їх в очищеному стані в ході експлуатації. Дана технологія покладена в основу протикорозійного захисту пластинчатих теплообмінників. Удосконалено електронний блок установок магнієвого захисту від корозії типу ЩИТ. Введено функцію архівування результатів роботи установки для аналізу ефективності захисту в часі та коригування захисного струму в залежності від фактичних результатів роботи. Установки магнієвого захисту від корозії введено в ДБН В.2.5-39:2008 та успішно впроваджуються при будівництві нового житла.

**Ключові слова:** корозія, сталь, накип, тепла мережа, гаряче водопостачання, ультразвук, магній, поляризаційний опір.

## ABSTRACT

The work is aimed at solving the scientific and technical problem of corrosion-safe and effective operation of domestic and drinking water supply systems and communal heat supply of residential and communal infrastructure due to the reduction of corrosive destruction of pipelines and the reduction of scale deposition in heat exchange equipment. The problem is solved by influencing the surface of the metal/corrosive medium interface and limited influence on the corrosive medium due to the implementation of an alternative approach to water treatment in heat networks by dosing reagents of complex action based on corrosion monitoring data, increasing the efficiency and reliability of the plate heat exchangers of thermal points by application of ultrasonic vibration and increasing the corrosion resistance of pipelines of hot water supply systems by implementing a set of operational measures. The implementation of the approaches developed in the work does not require making changes to the design of heating and water supply systems.

In the first section of the work, a detailed analysis of the structure of hot water supply systems of settlements was carried out. The types of thermal energy supply to residential buildings for the needs of hot water supply and heating, advantages and disadvantages of typical schemes are considered. A detailed analysis of internal corrosion processes occurring in heat networks, heat exchange equipment and indoor networks depending on the mode of operation and water composition was carried out. It is shown that in all cases corrosion is caused by oxygen dissolved in water, and the nature of the destruction depends on the operating mode of the system. The influence of water composition on the deposition of scale on heating surfaces, the mechanism of this process and economic consequences are considered. Fuel losses from scale are 1-3% for each millimeter of sediment thickness. Traditional methods of combating corrosion and scale formation were analyzed: deaeration and softening of water in heating networks, use of pipes with a protective coating and periodic removal of sediments in hot water supply systems. The fundamental shortcomings of these methods have been identified. Physico-chemical problems are outlined, the



solution of which is necessary for the practical implementation of corrosion control and anti-corrosion protection technologies.

The second chapter provides a brief description of the methods used to determine the corrosion rate, elemental composition, and structure of surface sediments, as well as research techniques. To study corrosion processes of low-carbon steels, polarization methods were used: direct polarization and polarization resistance. The results were checked by weight-loss technique. Potentiostatic, galvanostatic and potentiodynamic polarization techniques were used to study the corrosion resistance of stainless steels. The processes of scale formation were studied using the methods of shifting the carbon dioxide balance due to the electroreduction of oxygen, as well as the method of thermal crystallization. The methods of IR spectroscopy, X-ray fluorescence and X-ray structural analysis were used to analyze the phase layers on the metal surface. The morphology of the surface and sediments was studied by scanning electron microscopy. To predict physicochemical processes, computer modeling methods were used in the Comsol Multiphysics environment.

The third section presents the results of the analysis of the influence of the operating conditions of the corrosion system under study on the electrochemical activity of corrosion products. The electrochemical activity of corrosion products is caused by sparingly soluble compounds of  $\text{Fe}^{3+}$  act as a depolarizer of the corrosion process. The appearance of an additional depolarizer on the steel surface does not lead to an increase in the corrosion rate. This is due to the fact that the hydroxide layer, which contains  $\text{Fe}^{3+}$  ions, simultaneously plays the role of a barrier for access of oxygen to the metal surface. The rate of depolarization of steel by ferric iron will be determined by the rate of delivery of oxygen to the surface of the hydroxide layer. Thus, trivalent iron acts as an intermediate particle in this process. It is restored by oxidizing the iron surface and is oxidized by the oxygen present in the water. An increase in the exposure time leads to the recrystallization of amorphous compounds into more stable crystalline goethite, which leads to a decrease in the concentration of electrochemically active  $\text{Fe}^{3+}$  ions and a decrease in the corrosion rate due to the

blocking of the steel surface from oxygen access. It was determined that the influence of electrochemically active corrosion products in cold tap water leads to an overestimation of the determined value of the corrosion rate by 60% when using polarization measurement methods. An increase in water temperature to 60 °C, hardness to 4.5 mmol/dm<sup>3</sup>, and flow rate to 0.4 m/s leads to the preferential formation of a layer of carbonate deposits on the metal surface that do not exhibit electrochemical activity.

The fourth chapter presents the results of tests of samples of multi-tonnage processing products of the agro-industrial complex of the cruciferous family as raw materials for obtaining "green" corrosion inhibitors for heat supply systems. 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.

In the fifth section of the work, the results of the influence of ultrasonic vibration on the resistance of AISI 430, 304, 316 stainless steels to pitting corrosion in chloride-containing environments are given. Due to sanitary restrictions for hot potable water, protection of the heat exchange surfaces of plate apparatus in thermal points cannot be carried out with the use of corrosion inhibitors. A promising approach to increase the pitting resistance of highly alloyed steels to local types of corrosion is the use of ultrasound, but ultrasonic treatment of the environment has a very limited radius of action – 10-50 cm from the horn. Increasing the radius of action requires increasing the power of ultrasound, which can negatively affect the metal, causing cavitation destruction. 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. It is shown that the application of ultrasonic vibration with a frequency of 28 kHz and a power of 1.2 W leads to a shift of the pitting potential by 100-150 mV to the anode side, and the steel dissolution current through the pitting decreases by 10-30 times when the vibration is applied. The mechanism of ultrasonic suppression of pitting has been established, which consists in vibrational reduction of the adhesion of the sediment layer above the pitting zone, leads to neutralization of the acidic environment in the pitting zone and repassivation of the metal due to intensive mixing of the solution in the near-surface layer. It is shown that the dependence of the displacement of the pitting potential on the applied ultrasound power is linear. The effectiveness of ultrasonic suppression of pitting is confirmed by the methods of optical and electron microscopy of the surface after the tests, data of chronometry and coulometry and changes in mass as a result of anodic polarization agrees well.

The sixth chapter presents the results of studies of the influence of hot water supply system operating modes on the formation of stable protective layers on the inner surface of pipelines. It is shown that maintaining the flow rate at least 0.3 m/s and the level of the hot water supply at least 30% of the system volume per hour allows to reduce the corrosion rate of steel pipelines by at least 2 times due to the formation of a natural protective layer on their surface corrosion products and deposits of hardness salts. 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 has the ability to self-heal. It is shown that the installation of electrolyzer units with a magnesium anode in the hot water supply system allows cathodic protection of only a small section of the pipe (10-15 cm) around the magnesium anode. The rest of the metal surface is protected due to the strengthening of the protective properties of carbonates in the presence of electrochemically introduced magnesium ions. The optimal ratio of flows in the pipe connections of the hot water supply system was determined. So, in order to minimize the negative impact of differential aeration pairs, it is desirable to maintain a uniform distribution of flows in pipe connections, and the flow speed is not lower than 0.3 m/s.

The seventh chapter of the work presents the development of corrosion control and anti-corrosion protection means, the results of their industrial tests and implementation. For the reliable operation of corrosion monitoring tools in the conditions of the formation of electrochemically active corrosion products, a new design of the probe has been developed, which can be removed from the pipeline without stopping the latter. New microprocessor corrometers have been developed that can automatically control the dosing equipment of corrosion inhibitor. A remote corrosion monitoring system was built based on corrometers, which are additionally equipped with a GSM module for remote transmission of data. Successful industrial tests of such a system were carried out in the conditions of reagent water treatment at the district boiler house of the city of Kyiv, and the possibility of transition from traditional water treatment to reagent without deterioration in the quality of the coolant was shown. As a result of the tests, it was established that the discrepancy between the methods does not exceed 5-15% for boilers of different types. The electrochemical method allows you to determine the influence of various factors on the corrosion rate: the volume of feed, the presence of corrosion processes in the water treatment equipment and damage to the boilers of hot water supply systems. The high sensitivity and efficiency of this method can be used for further control of these parameters. Tests of the anti-corrosion and anti-scale effectiveness of

ultrasonic vibration on the heat exchanger were conducted. The minimum ultrasound power required to maintain scale-free operation of the plate heat exchanger was determined, which is  $100 \text{ W/m}^2$ . Ultrasonic vibration prevents the formation of carbonate crystals on the surface of the heat exchange plates, ensuring that they are kept in a clean state during operation. This technology is the basis of anti-corrosion protection of plate heat exchangers. The electronic unit of magnesium protection unit type has been improved. The function of archiving the results of the installation has been introduced to analyze the effectiveness of the protection over time and to adjust the protective current depending on the actual results of the operation. Installations of magnesium protection against corrosion were introduced in DBN B.2.5-39:2008 and are successfully implemented during the construction of new housing.

**Key words:** corrosion, steel, scale, heat network, hot water supply, ultrasound, magnesium, polarization resistance.

**СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ 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. Vasyly'ev** 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. Pidburnyi 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*

*пінтингу, проведенні аналізу результатів експерименту формулюванні механізму вібраційного пригнічення пінтингу;*

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 промислові випробування 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 промислові випробування 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).



*Патенти:*

18) Пат. 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.**; Ушаповський 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.

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

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 ІХ 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 ІХ 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 ІХ Міжнародної науково-технічної конференції. Дніпро. – 2019. – Т.1. – С. 79.
- 31) Вплив ультразвукових коливань на протікання піттингової 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.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	24
ВСТУП.....	25
РОЗДІЛ 1. БУДОВА, СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПРОБЛЕМИ КОРОЗІЙНОБЕЗПЕЧНОЇ ЕКСПЛУАТАЦІЇ СИСТЕМ ТЕПЛОДОПОСТАЧАННЯ.....	35
1.1 Системи тепловодопостачання житлово-комунальної інфраструктури.....	35
1.2 Проблеми корозійнобезпечної експлуатації теплових мереж.....	45
1.2.1 Методи водопідготовки для тепломереж .....	46
1.2.2 Корозійний моніторинг .....	48
1.2.3 Рослинна сировина як джерело зелених інгібіторів накипоутворення та корозії .....	59
1.3 Проблеми корозії і накипу в теплових пунктах.....	62
1.3.1 Будова та експлуатація модульних теплових пунктів .....	62
1.3.2 Механізм корозії нержавіючої сталі .....	69
1.3.3 Методи захисту нержавіючої сталі від пітингової корозії .....	75
1.4 Будова систем гарячого водопостачання.....	79
1.5 Постановка завдання на дослідження та розробку.....	95
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	98
2.1 Матеріали та реактиви.....	98
2.2 Методи корозійних і електрохімічних випробувань.....	99
2.2.1 Метод масометрії .....	99
2.2.2 Метод хронопотенціометрії.....	100
2.2.3 Метод поляризаційного опору.....	100

2.2.4	Метод поляризаційних кривих .....	101
2.2.5	Електрохімічне визначення стійкості до пітингової корозії .....	102
2.3	Методи аналізу морфології, структури та складу .....	103
2.3.1	Растрова електронна мікроскопія.....	103
2.3.2.	Рентгеноструктурний аналіз продуктів корозії .....	104
2.3.3.	Інфрачервона спектроскопія .....	104
2.4	Отримання та аналіз екстрактів рослинної сировини .....	105
2.5	Спеціальні методи досліджень та обладнання.....	106
2.5.1	Хроноамперометричний аналіз антискалантів .....	106
2.5.2	Визначення протинакипних та протикорозійних властивостей реагентів при термічній кристалізації.....	108
2.5.3	Визначення впливу ультразвукової вібрації на пітингостійкість в хлоридвмісних середовищах.....	110
2.5.4	Визначення впливу ультразвукової вібрації на термічне накипоутворення .....	111
2.5.5	Лабораторна модель системи водопостачання .....	114
<b>РОЗДІЛ 3. МОНІТОРИНГ ШВИДКОСТІ ВНУТРІШНЬОЇ КОРОЗІЇ СТАЛЕВИХ ТРУБОПРОВІДІВ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОГО ОПОРУ У ВОДІ ГОСПОДАРСЬКО-ПИТНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ .....</b>		
3.1.	Визначення швидкості корозії сталі методом поляризаційного опору в умовах утворення електрохімічно активних продуктів корозії .....	122
3.2.	Підвищення точності корозійного моніторингу методом поляризаційного опору в умовах утворення електрохімічно активних продуктів корозії .....	135
3.3.	Характер корозійних руйнувань в системах господарсько-питного водопостачання.....	139

Висновки до розділу 3 .....	143
РОЗДІЛ 4. ІНГІБІТОРИ КОРОЗІЇ ТА НАКИПОУТВОРЕННЯ ДЛЯ СИСТЕМ ТЕПЛОДОПОСТАЧАННЯ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ПЕРЕРОБКИ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ .....	145
4.1. Склад екстрактів продуктів переробки рослинної сировини .....	145
4.2. Застосування рослинних екстрактів в якості інгібіторів корозії та накипоутворення для систем водопостачання .....	151
4.3 Вплив екстракту шроту ріпаку на корозію сталі у водних оборотних системах.....	167
Висновки до розділу 4 .....	178
РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЯ ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ПЛАСТИНЧАТИХ ТЕПЛООБМІННИКІВ ІНДИВІДУАЛЬНИХ ТЕПЛОВИХ ПУНКТИВ ПРИ НАКЛАДАННІ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ВІБРАЦІЇ.....	180
5.1. Підвищення пітингостійкості нержавіючих сталей при накладанні ультразвукової вібрації.....	180
5.2 Вплив осаду на теплообмінній поверхні нержавіючої сталі на стійкість до пітингової корозії.....	203
5.3 Захист сталі від корозії та накипоутворення реагентами комплексної дії за впливу ультразвуку .....	213
Висновки до розділу 5 .....	220
РОЗДІЛ 6. ПІДВИЩЕННЯ ПРОТИКОРОЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФАЗОВИХ ШАРІВ НА ПОВЕРХНІ СТАЛІ В УМОВАХ ЕКСПЛУАТАЦІЇ СИСТЕМ ГАРЯЧОГО ВОДОПОСТАЧАННЯ .....	221
6.1 Вплив швидкості потоку на формування протикорозійного шару на внутрішній поверхні сталевих трубопроводів .....	222
6.2 Вплив водорозбору в системі водопостачання на формування протикорозійного шару на внутрішній поверхні сталевих трубопроводів...	231

6.3 Вплив особливостей геометрії внутрішньобудинкових трубопроводів на швидкість та локалізацію корозії.....	236
6.4 Розподіл захисного потенціалу при електрохімічному захисті внутрішньої поверхні труб.....	248
Висновки до розділу 6 .....	257
<b>РОЗДІЛ 7. ВПРОВАДЖЕННЯ ЗАСОБІВ КОРОЗІЙНОГО КОНТРОЛЮ В СИСТЕМАХ ТЕПЛОВОДОПОСТАЧАННЯ .....</b>	<b>259</b>
7.1. Розробка засобів корозійного моніторингу нового покоління на основі методу поляризаційного .....	259
7.2. Застосування корозиметрів для дозування інгібіторів корозії в системах опалення з контактними водонагрівачами.....	266
7.3. Застосування корозиметрів для корозійного моніторингу в теплових мережах.....	276
7.4. Застосування засобів корозійного моніторингу для визначення ефективності впливу на корозійне середовище .....	289
7.5 Підвищення ефективності роботи пластинчатих теплообмінників за використання ультразвукової вібрації .....	309
7.6. Захист від внутрішньої корозії систем гарячого водопостачання при застосуванні удосконалених установок магнієвого захисту .....	318
Висновки до розділу 7 .....	321
<b>ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ .....</b>	<b>324</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>327</b>
Додаток 1 Список опублікованих праць за темою дисертації.....	355
Додаток 2 ДБН В.2.5-39:2008 Зміна №1 .....	360
Додаток 3 Розрахунок економічного ефекту.....	362

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ**

CPE – елемент постійної фази

$C_{II}$  – поляризаційна ємність, Ф

EDX – енергодисперсійний аналіз

$E_{кор}$  – потенціал корозії, В

$I_{кор}$  – швидкість корозії, визначена електрохімічним методом, мм/рік

$R_{II}$  – поляризаційний опір, Ом

$R_P$  – опір розчину, Ом

SEM – растрова електронна мікроскопія

XRD – рентгенівська дифракція

ГВП – гаряче водопостачання

ГДК – гранично допустима концентрація

ІТП – індивідуальний тепловий пункт

ІЧ – інфрачервона спектроскопія

$K$  – електрохімічний коефіцієнт пропорційності між  $R_{II}$  і  $I_{кор}$ , мВ

$K_d$  – константа перерахунку поляризаційного опору у швидкість корозії для двохелектродного корозійного датчика ДК-1, що включає електрохімічну константу  $K$ , фізико-хімічні показники металу, геометричні розміри електрода і безрозмірні коефіцієнти, Ом·мм/рік

$K_{II}$  – швидкість корозії, визначена методом масометрії, мм/рік

ПВХ – полівініл-хлорид

ПЕШ – подвійний електричний шар

ТЕЦ – теплоелектроцентрально

ЦТП – центральний тепловий пункт



## ВСТУП

**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 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 стадії попереднього очищення, пом'якшення та деаерування. 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 багатоповерхового 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 у води кольору, запаху. 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.

**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 вуглекисневої рівноваги за рахунок електровідновлення кисню, а також метод термічної кристалізації. Для аналізу фазових шарів на поверхні металу використовували методи ІЧ-спектроскопії, рентгенофлюорисцентного та рентгеноструктурного аналізу. Морфологію поверхні та осадів досліджували методами скануючої електронної мікроскопії. Для прогнозування фізики-хімічних процесів використовували методи мультифізичного моделювання із застосуванням Comsol Multiphysics.

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

Для досягнення поставленої мети в роботі слід вирішити 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 для контролю ефективності протикорозійних реагентів.

3) Провести випробування методу обробки корозійного середовища реагентами з використанням засобів корозійного контролю в реальній тепловій мережі та з'ясувати її ефективність, а також визначити особливості переходу з традиційного методу обробки корозійного середовища на метод обробки реагентами.

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

5) Дослідити вплив ультразвукової вібрації, як метод впливу на межу поділу корозійне середовище/метал, на підвищення стійкості пластинчатих теплообмінних апаратів до пітингової корозії. Встановити ефективність вібрації для пригнічення пітингу, механізм пригнічення пітингу при

ультразвуковій вібрації, радіус поширення вібрації на якому відбувається пригнічення росту пітингу.

6) Провести випробування протинакипної ефективності ультразвуку в умовах роботи пластинчатого теплообміннику в залежності від потужності ультразвуку.

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

8) Визначити вплив розподілу потоків та швидкості руху води на роботу аераційних пар в поворотах та з'єднаннях труб в системі гарячого водопостачання та 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 та комунального тепlopостачання в частині корозійного контролю та протикорозійного захисту на основі результатів досліджень і розробок даної роботи.

#### **Наукова новизна одержаних 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 Ст20 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 деполяризатором 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 сталеві пластина товщиною 0,4 мм частотою 28 кГц та потужністю 1,2 Вт до призводить до зсуву потенціалу пітингу щонайменше на 120 мВ в анодну сторону 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 вібруючої 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 продуктів корозії, здатних знижувати

внутрішню корозію трубопроводів. Швидкість руху води в системах гарячого водопостачання слід підтримувати вище 0,3 м/с, а об'єм водорозбору системи гарячого водопостачання повинен становити не менше 30 % об'єму системи за годину. В цих умовах на поверхні сталі формуються кристалічні осади оксигідроксиду 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. Експериментальні амперометричні дослідження дозволили визначити оптимальну швидкість руху води від 0,25 м/с до 0,35 м/с та співвідношення потоків, які змішуються або розділяються (1:1), за яких мінімізується 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.*), який знижує накипоутворення на 78,7% та процес корозії на 75% 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 пітинової 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 чистками.

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 автора.** 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 роботи.** 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 й 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 сторінки. Робота містить 162 рисунки, 30 таблиць та 276 бібліографічних джерел.

## **РОЗДІЛ 1. БУДОВА, СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПРОБЛЕМИ КОРОЗИЙНОБЕЗПЕЧНОЇ ЕКСПЛУАТАЦІЇ СИСТЕМ ТЕПЛОВОДОПОСТАЧАННЯ**

### **1.1 Системи тепловодопостачання житлово-комунальної інфраструктури**

Подача теплової енергії у приміщення для забезпечення в них комфортних параметрів внутрішнього повітря, приготування гарячої води для санітарно-гігієнічних потреб і для виконання технологічних процесів на промислових підприємствах потребує організації та функціонування спеціальних систем тепlopостачання.

В існуючому господарському механізмі України тепlopостачання будівель здійснюється переважно від централізованих систем. Цьому сприяло краще використання палива, більші можливості впровадження заходів боротьби з забрудненням атмосфери продуктами спалювання палива, зменшення питомих витрат на експлуатацію. Централізовані системи тепlopостачання складаються з трьох основних елементів: джерело теплоти, теплові мережі, системи використання теплоти у споживачів.

Джерелом тепlopостачання в містах є теплоелектроцентралі (ТЕЦ) і котельні. Котельні є основним джерелом тепlopостачання для середніх міст. Залежно від величини теплового навантаження комунальні котельні, що призначені в основному для відпускання теплоти житловим і громадським будинкам, класифікують відповідно до структурних одиниць території міст: будинкові, групові, мікрорайонні, районні [1-3].

Основними споживачами теплової енергії є житлово-комунальний сектор (44%) та промисловість (35 %), інші галузі економіки разом споживають близько 21 % тепла. Приблизно четверта частина всього органічного палива витрачається на тепlopостачання житлових будинків. Потреби споживачів у тепловій енергії в Україні забезпечується за допомогою 250 ТЕЦ, 100 тис. опалювальних котелень, що працюють на органічному

паливі з середнім коефіцієнтом корисної дії 80...84%, великої кількості електричних теплогенераторів, а також установок, які використовують вторинні теплові енергоресурси та відновлювані джерела енергії. Близько 80 % всього палива, яке використовують ТЕЦ, складає природний газ. Для котельень основним паливом є природний газ (близько 55 %), вугілля та мазут. До систем централізованого теплопостачання підключено більше 11 млн. квартир в містах. Близько 7 млн. домогосподарств мають індивідуальне опалення.

Системи теплофікації будувались в різні роки, для різних завдань та різної теплової потужності. Тому в Україні немає однієї типової схеми теплозабезпечення. Так, схеми, за якими до теплогенераторів приєднуються системи опалення, бувають двох видів: залежні і незалежні.

У разі використання залежної системи, необхідно постійне підключення споживачів до енергоносія (рис. 1.1). Така система являє собою послідовне коло радіаторів опалення, труб і котла, які з'єднані між собою в одне ціле. Суть залежної системи теплопостачання полягає в циркуляції теплоносія по колу в безперервному режимі. Через те, що залежна система повністю прив'язана до теплової мережі, яка є головним джерелом теплової енергії, при її використанні неможливо налаштувати температуру води або, в разі потепління, відключити опалення.



Рисунок 1.1 – Схема залежної системи теплопостачання.

Суть незалежної системи теплопостачання полягає в тому, що обладнання абонентів ізолюється від постачальника теплової енергії. А щоб забезпечити абонентів теплом необхідні допоміжні теплообмінники в теплових пунктах.



Рисунок 1.2 – Схема незалежної системи теплопостачання.

При використанні незалежної системи опалення можна використовувати різні види палива. Встановлення такої системи дорожче, оскільки з'являються додаткові витрати на встановлення теплообмінного та регулюючого обладнання. В той же час, така система дає можливість заощаджувати кошти за рахунок зменшення споживання палива. Споживання можна регулювати за власним бажанням, зменшуючи температуру в приміщенні у відповідності до температури навколишнього середовища і тим самим створюючи комфортабельні умови в приміщеннях.

Теплоносій від теплоджерела використовується і для нагріву гарячої води. Традиційно для нагріву води використовувалися однотрубні системи (рис. 1.3). В такій системі теплоносій нагріває холодну воду з водоканалу у

теплообміннику і вже нагріта вода постачається споживачу. Недоліком такої системи є те, що температура гарячої води сильно залежить від її споживання. У разі відсутності споживання вода охолоджується і споживачу потрібно пропустити значний об'єм води, щоб її температура досягла бажаного значення.



Рисунок 1.3 – Схема однотрубно-тепловодопостачання.

Таких недоліків позбавлена двухтрубна система гарячого водопостачання (рис. 1.4). В такій системі гаряча вода циркулює по колу завдяки циркуляційному насосу. Теплообмінник системи гарячого водопостачання забезпечує нагрів свіжої води, яка йде на потреби водопостачання і підтримання температури води, яка циркулює по колу. При споживанні з крана споживача одразу йде вода потрібної температури, а свіжа порція води, що надходить у систему, проходить нагрів в теплообміннику.



Рисунок 1.4 – Схема двухтрубной системы горячего водоснабжения.

За даними Української асоціації корозіоністів Україна є однією з найбільш металонасичених держав Східної Європи, але її металобазис за рівнем корозійної захищеності, довговічності та надійності значно поступається рівню, якого вже досягнула більшість промислово розвинутих країн. В Україні експлуатується близько 36 млн.т. несучих металевих конструкцій, введених в дію в основному в 60-80 роках.

Питання захисту металобазису 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» [4].

Внаслідок корозійного руйнування стан основних фондів у галузях економіки є критичним, що призводить до значних матеріальних втрат. Близько 20 % (17 тис. км) теплових та водопровідних мереж знаходяться в аварійному стані і потребують заміни, що призвело зростання кількості аварій у комунальному господарстві населених пунктів.

Згідно ДСТУ 8936:2019 [5] основними конструкційними матеріалами трубопроводів водогазопостачання є сталі звичайної якості (ДСТУ 2651:2005 [6]), та якісні конструкційні сталі (ДСТУ 7809:2015 [7]). Як уже зазначалося, основний недолік сталевих трубопроводів – схильність до внутрішньої корозії у середовищі водогінної води внаслідок взаємодії розчиненого кисню із залізом труби.

Конструкційним матеріалом теплообмінного обладнання виступає сталь. Для низькотемпературних ділянок обладнання, до 250 °С використовують вуглецеву сталь Ст20, яка не є дорогою та легка в обробленні. Леговані сталі використовуються для більш високих температур. Екранні труби барабанних котлів з тиском пари  $152,1 \cdot 10^5$  Па та прямоочних котлів, а також паропідігрівачі в основному виготовляються з сталі перлітного класу марки 12Х1МФ, що легована хромом, молібденом, ванадієм. Для виготовлення елементів котла, що працює при високих температурах, використовуються також перлітні сталі марки 12Х2МФСР, а також аустенітна сталь марки Х18Н12Т. Вибір марок сталей проводиться в першу чергу з врахуванням їх міцності при високих температурах та тисках [8, 9].

Корозія маловуглецевої сталі у водному середовищі – це електрохімічний процес, що складається з анодного окиснення заліза (1.1) та катодного відновлення кисню (1.2):





Відновлення кисню за участі молекул води (1.2) відбувається в нейтральних та лужних розчинах. Швидкість процесу визначається струмом відновлення кисню, який, свою чергу, обмежений швидкістю транспорту кисню до поверхні [10].

Відповідно до електрохімічної природи процесу корозії, реакції окиснення заліза та відновлення розчиненого у воді кисню відбуваються на окремих ділянках поверхні металу. Які ділянки поверхні металу стануть анодними, а які – катодними буде залежати від багатьох факторів, зокрема від наявності осаду на поверхні та доступності кисню. У первинній стадії корозії сталі утворюються розчинні у воді іони  $\text{Fe}^{2+}$ , які потім з'єднуються з іонами гідроксиду утворюючи суміш гідратованих оксидів заліза, відомих як іржа. Внутрішня поверхня труб у системах водопостачання вкрита шаром осаду, який зазвичай складається з різних сполук і дуже неоднорідний. Формування поверхневих шарів, їх структура та вплив на корозію заліза широко досліджувалися [11, 12]. Формування осадів окремо на анодній та катодній ділянках поверхні, що кородує, слід розглянути детальніше.

Реакція (1.1) відбувається на анодних ділянках, локальний потенціал яких стає більш анодним. Розчинений у воді кисень окиснює розчинні іони  $\text{Fe}^{2+}$ , що утворюються за реакцією (1.1) з утворенням  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



Утворений гідроксид (III) заліза – це аморфна гелеподібна речовина, яка добре розрізняється на поверхні металу у вигляді як жовтих та бурих плям. Гідроксидний шар не перешкоджає проникненню кисню до поверхні, і процес корозії триває з тією ж швидкістю. Старіння  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  призводить до його зневоднення і веде до утворення оксигідроксиду  $\text{FeOOH}$ :

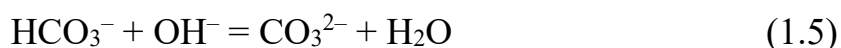


Першим зневоднюється верхній шар гідроксиду, що призводить до утворення щільного шару оксигідроксиду.

Поверхневі відкладення на анодних ділянках мають складну шарувату структуру [11]. Нижній шар іржі, що прилягає до поверхні сталі – це магнетит. Зовнішній шар, який контактує з розчином, твердий шар іржі  $\alpha$ -FeOOH, утворений з гелеподібного Fe(OH)<sub>3</sub> за реакцією (1.4). У проміжному шарі неперервно відбувається утворення Fe(OH)<sub>3</sub> за реакцією (1.3) та його перетворення у твердий  $\alpha$ -FeOOH внаслідок зневоднення. З часом, швидкість корозії зменшується через збільшення товщини шару  $\alpha$ -FeOOH, який створює дифузійний бар'єр для кисню.

Оцінку захисних властивостей шару продуктів корозії можна виходячи з досліджень хімічного складу корозійних відкладень, що накопичилися на внутрішній поверхні сталевих труб, які були в експлуатації понад 40-50 [13] або навіть 90 років [14]. Матеріал зі старих сталевих труб мережі розподілу холодної води в Мельбурні складався переважно з гетиту ( $\alpha$ -FeOOH-75,6%), а також магнетиту (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-21,5%) та лепідокроциту ( $\gamma$ -FeOOH-2,9%) [13]. Встановлено, що осадки продуктів корозії з двох різних водорозподільних систем США містили однакові компоненти [14]. Потрапляння у воду заліза та погіршення якості води в системах розподілу в результаті накопичення продуктів корозії всередині труб є основними проблемами при експлуатації сталевих труб. Однак тривалість періоду експлуатації (до 90 років) однозначно свідчить про високі захисні властивості утворених шарів продуктів корозії.

Реакція (1.2), що відбувається в катодних ділянках, призводить до утворення іонів OH<sup>-</sup>. Гідроксильні іони вступають у реакцію нейтралізації (1.5), що призводить до осадження карбонату кальцію у непом'якшеній воді (1.6):



Формування тонкого шару карбонату кальцію для протикорозійного захисту було запропоновано ще в роботах Ланжел'є для боротьби з корозією заліза, і цей підхід використовується і до сьогодні [12]. Для прогнозової оцінки корозійної агресивності води запропоновані різні показники – індекси стабільності, які широко застосовувалися для прогнозування процесу корозії у системах розподілу води на основі вуглекислотної рівноваги у воді [15-18].

Під час нагріву твердої води виникає проблема формування накипу на поверхнях теплообміну. Утворення накипу призводить до зниження ефективності теплопередачі та зменшення прохідного перетину труб. Виробничі витрати, пов'язані з утворенням накипу, оцінюються у 1,5 млрд євро на рік у Франції, близько 0,8 млрд доларів у Великобританії, 3 млрд доларів в Японії та 9 млрд доларів у США [19, 20]. Так, за даними ВТІ ім. Держинського, при товщині накипу всього 1 мм перевитрата палива становить 2-3%, а при 4-5 мм – 8-10% (рис. 1.3) [21].

Низька теплопередача накипу призводить до сильного перегріву металу. Періодично доводиться виконувати трудомістку і дорогую процедуру видалення накипу з поверхні нагріву теплообмінної апаратури. Перегрів металу, невчасне очищення від накипу неминуче приводять до скорочення терміну служби теплообмінного обладнання, позаплановим витратам на придбання і монтаж нових установок.

Утворення накипних відкладень відбувається внаслідок кристалізації розчинених у воді солей тимчасової твердості при нагріванні води. Основними компонентами такого осаду є карбонати кальцію та магнію, які мають зворотню розчинність з ростом температури. Головними причинами відкладення накипу є зменшення вмісту  $\text{CO}_2$  у воді та ріст температури [22].

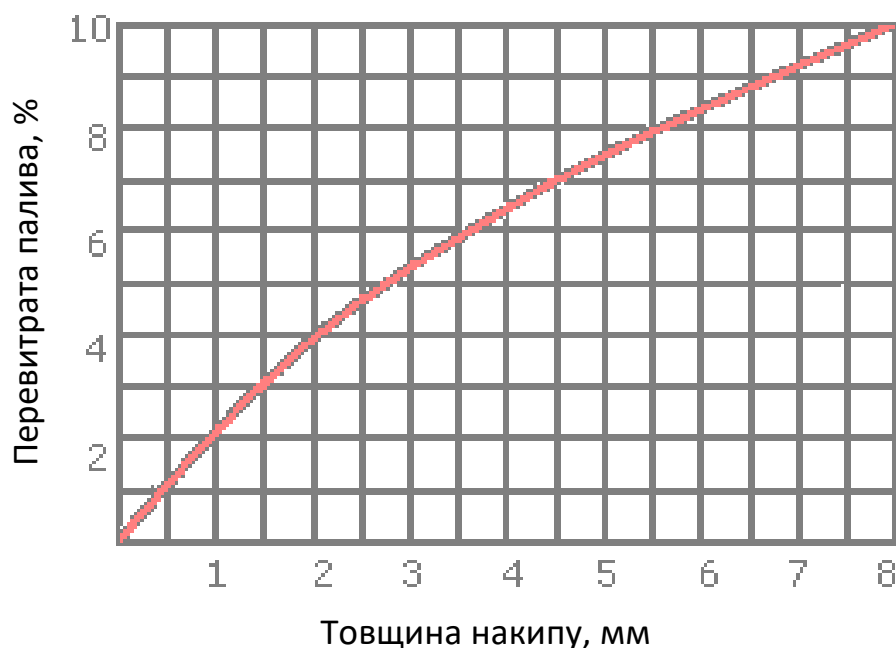


Рисунок 1.5 – Залежність перевитрати палива від товщини шару накипу.

Процес утворення накипу відбувається наступним чином [23]. З нагріванням бікарбонатні іони розкладаються, з утворенням іонів  $\text{CO}_3^{2-}$  за реакцією:



Катіони  $\text{Ca}^{2+}$  з'єднується з аніонами  $\text{CO}_3^{2-}$ , утворюючи нерозчинний у воді карбонат за реакцією:



Оцінка накипоутворюючої здатності води за результатами її хімічного складу має велике практичне значення [24, 25]. Надійність та економічність систем тепловодопостачання залежить від швидкості утворення відкладень на теплообмінних поверхнях. Для правильної організації водно-хімічного режиму необхідний надійний прогноз швидкості накипоутворення. Окрім індексу Ланжел'є, іншим індексом, що знайшов поширення у водопідготовці,

є карбонатний індекс (КІ). КІ рівний добутку кальцієвої твердості  $\text{Ca}^{2+}$  (ммоль/кг) на загальну лужність води Лз (ммоль/кг). Для безнакипної роботи теплових мереж цей показник не має перевищувати одиниці.

Для розуміння процесів формування накипу слід детально розглянути його кристалічні модифікації. Так, існують три кристалічні модифікації карбонату кальцію  $\text{CaCO}_3$ : кальцит, який має кубічну форму; ватерит із морфологією сперуліту; та арагоніт, який схожий на голки [26]. Виявлено, що тип осаду залежить від матеріалу поверхні, на яку відбувається осадження [27] та вихідного стану цієї поверхні (чиста поверхня або з забрудненнями) [28]. Наявність пасивуючого шару на неблагородних металах зменшує щільність центрів зародження і, таким чином, сприяє утворенню зародків ватериту [26]. Концентрація іонів кальцію та швидкість зародження також впливають на алотропну форму карбонату кальцію [29]. Кальцит переважно утворюється в умовах, які сприяють високій швидкості утворення зародків кристалів, тоді як форма ватериту систематично отримується в умовах повільного утворення зародків кристалів [26]. Протикорозійні властивості шару карбонатного накипу залежать як від розміру кристалів, так і від їх типу. Найефективніший захист був досягнутий шляхом утворення карбонату кальцію в формі арагонітової фази [26, 30].

Процес утворення накипу та блокуюча здатність карбонатного сильно залежать від складу розчину [26, 31]. У розчині, з високим вмістом сульфат іонів, осадження  $\text{CaCO}_3$  майже повністю пригнічувалося [32]. Вплив різних іонів на процес кристалізації карбонатів широко досліджувався для розробки методу запобігання утворенню накипу на основі дозування хімічних реагентів – антискалантів [20, 33, 34].

## **1.2 Проблеми корозійнобезпечної експлуатації теплових мереж**

Систему трубопроводів і спеціального обладнання, призначених для організації руху теплоносія від джерела до споживача і повернення охолодженого теплоносія до джерела теплопостачання, називають тепловими

мережами [35]. Протяжність магістральних і розподільчих теплових мереж в Україні (за винятком власних тепломереж промислових підприємств) становить 24,3 тис. км в двотрубному обчисленні, в тому числі:

- тепломережі Міненерго України — 3,5 тис. км діаметром від 125 до 1400 мм;
- комунальні тепломережі — 20,8 тис. км діаметром від 50 до 800 мм.

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.

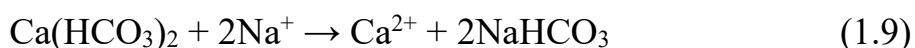
Основні проблеми, що виникають при експлуатації теплових мереж та пов'язані із якістю теплоносія – це осадження накипу на поверхнях теплообміну та внутрішня корозія. Згідно будови систем теплопостачання (рис. 1.1, 1.2) тепла мережа являє собою замкнутий контур, що з'єднує між собою теплоджерело (котел) та обігрівальні прилади споживача (батареї, калорифери тощо). Відповідно нормативних документів, що регламентують будову та експлуатацію теплових мереж [36-38], трубопроводи теплової мережі повинні експлуатуватися не менше 25 років, а об'єм підживлення не повинен перевищувати 0,25 % об'єму системи за годину. В цих умовах раціонально проводити підготовку теплоносія, який подається на підживлення, заздалегідь, попереджаючи утворення накипу на поверхнях теплообміну та внутрішню корозію трубопроводів, що викликають розчинені гази – кисень та діоксид вуглецю.

### **1.2.1 Методи водопідготовки для тепломереж**

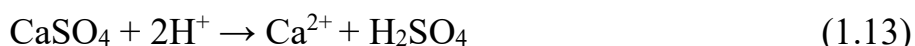
Для попередження осадження накипу в теплообмінному обладнанні прийнято проводити пом'якшення води [39]. Суть цього методу полягає у видаленні з води катіонів солей твердості – кальцію та магнію. У іонообмінному методі катіоніти обмінюють свої катіони на еквівалентну кількість іонів твердості  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  (1.9)-(1.11). В залежності від типу катіона,

що здатний до обміну, розрізняють Na-, H-, K-, NH<sub>4</sub>- та інші. Найбільш поширеними є Na-, H-катионіт.

У результаті Na-катионування утворюються сульфатні і хлоридні солі натрію, які є легко розчинними та не здатними до утворення накипу, замість карбонатів кальцію та магнію. Іонний обмін дає змогу знизити загальну твердість води до 0,005...0,015 ммоль/кг. Недоліками Na-катионування є висока лужність і високий загальний солевміст пом'якшеної води. Також для регенерації Na-катионітових колонок необхідно використання розсолів NaCl, скид яких у каналізацію обмежений екологічними нормами і для розбавлення розсолу до дозволеної для скиду концентрації треба використати значний об'єм води.



У результаті H-катионування утворюється сульфатна та хлоридна кислота, які також не утворюють накипу (1.12)-(1.14)



Даний метод дає змогу одержати воду із загальною твердістю 0,005...0,07 ммоль/кг і лужністю не більше 0,35 мг-екв/кг. Недоліком методу є значне підкислення води внаслідок іонного обміну [40].

Деаерація призначена для видалення корозійноагресивних газів, що розчинені у воді, найчастіше кисню та вуглекислого газу, в окремих випадках вилучають сірководень, метан та інші розчинні гази. Метод ґрунтується на зменшенні розчинності газів у воді або їх хімічному перетворенні в нетоксичні

неагресивні сполуки. Розрізняють фізичні і хімічні методи дегазації. До фізичних методів належать десорбція віддуванням, термічні, вакуумні [41].

Хімічна деаерація полягає у хімічному зв'язуванні розчиненого у воді кисню при застосуванні відновника. Найчастіше як відновник застосовують сульфід натрію



Сульфитування води має переваги перед фізичною деаерацією, оскільки концентрацію сульфіту натрію можна підтримувати в надлишку, і, таким чином, видаляти кисень не лише при підживленні теплової мережі, а і в тих місцях, де потрапляння кисню відбувається неконтрольовано. Реакція (1.15) перебігає швидко при високих температурах (вище 80 °С). Для її перебігу при нижчих температурах (зворотній трубопровід теплової мережі) потрібен каталізатор: іони  $\text{Cu}^{2+}$  або  $\text{Co}^{2+}$ .

Необхідності введення іонів-каталізаторів можна уникнути при використанні редокс-фільтрів. Це полімерні речовини в структуру яких введений метал змінної валентності [42]. При проходженні через фільтр води, яка містить кисень, метал окиснюється до вищого ступеня окиснення, а при регенерації через фільтр пропускають сульфід натрію і метал відновлюється. Звичайно такий фільтр встановлюється на лінії подачі теплової мережі. Вода, що містить сульфід натрію та розчинений кисень при проходженні через фільтр, деаерується.

### **1.2.2 Корозійний моніторинг**

Своєчасне виявлення та вирішення проблеми корозії металу вимагає постійного і якісного моніторингу системи в цілому. Вчасне виявлення руйнувань дозволяє прийняти попередні запобіжні заходи та уникнути виходу з ладу обладнання, значно зменшити економічні втрати при експлуатації системи та продовжити період служби мережі.



Традиційними методами моніторингу корозійних процесів є масометрія та метод аналізу вирізок. Гравіметричний спосіб (масометрія) простий та ефективний, він полягає в визначенні швидкості корозійного процесу за рахунок аналізу зміни маси зразка-свідка протягом певного періоду витримки в дослідному середовищі. Недоліком цього методу є неможливість визначення протікання місцевих процесів, так як приймається, що система кородує з однією швидкістю і є суцільною по всій поверхні системи. Також для отримання результату потрібна велика тривалість експозиції зразків-свідків (від доби до декількох місяців). Метод вирізок дозволяє оцінити характер протікання руйнувань, місцеву зміну товщини трубопроводу, але є руйнівним. Такі способи дають уявлення про природу процесів, що перебігають, але не дозволяють вести постійний моніторинг, результати є інтегральними, вони не дозволяють в режимі реального часу проводити протикорозійний захист. Застосування дефектоскопів, зокрема ультразвукових [43], дає змогу виявляти пошкодження стінок трубопроводів до виникнення аварій, але не завжди трубопровід великої протяжності легкодоступний для діагностики.

Широкого поширення набули електрохімічні методи моніторингу корозійних процесів. Характеристикою швидкості корозійного процесу виступає струм корозії,  $I_{\text{кор}}$ . Дану величину можна перерахувати на масовий показник швидкості корозії, виходячи з закону Фарадея — при суцільному рівномірному корозійному процесі величина струму, отримана експериментально, відноситься до загальної поверхні металу й виражається в  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Величина струму корозії відповідає певному моменту вимірювання. Тому для оцінювання динаміки процесу значення реєструють протягом певного часового проміжку. Для підтвердження вірогідності і точності результату значення порівнюються з масометричним методом.

Електрохімічні методи дають ряд переваг, а саме високу чутливість та можливість фіксації доволі низьких значень швидкостей корозії. Для корозійного моніторингу застосовують електрохімічні методи, а саме:

поляризаційного опору, електрохімічного імпедансу та електрохімічного шуму [44]. Всі вони мають свої переваги та недоліки, однак найбільш простим, чутливим та оперативним є метод визначення швидкості корозії металу за поляризаційним опором [45].

Метод поляризаційного опору базується на оберненій залежності між струмом корозії та поляризаційним опором, який визначають як похідну потенціалу електрода за струмом поляризації:

$$R_P = \left. \frac{dE}{dI} \right|_{E_{\text{corr}}} \quad (1.16)$$

Вперше таку залежність запропонували в праці [46]. Пізніше отримали аналогічну залежність для кородуючого електрода з водневою деполіаризацією [47]

$$R_P = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3(b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{i_{\text{corr}}} = B \cdot \frac{1}{i_{\text{corr}}}, \quad (1.17)$$

де  $b_a, b_c$  – Тафелеві нахили анодної і катодної поляризаційних кривих, мВ.

Залежність (1.17) широко відома як основне рівняння методу поляризаційного опору. Коефіцієнту пропорційності  $B$  у літературі приділено велику увагу [48]. Незважаючи на значні зміни Тафелевих нахилів у різних умовах,  $B$  змінюється лише в межах від 13 до 52 мВ для більшості проаналізованих систем. Це дає підставу використовувати метод поляризаційного опору для визначення швидкості корозії багатьох систем, яка може відрізнитись на декілька порядків.

У праці [49] розширено межі застосування методу поляризаційного опору для корозійних систем з дифузійним та пасиваційним контролем. Систематично проаналізовані та запропоновані залежності для розрахунків похибок вимірювання поляризаційного опору, які пов'язані з нелінійністю

поляризаційних кривих. Показано [50], що найменші похибки під час вимірювання у водному нейтральному середовищі виникають за застосування двохелектродної комірки. Починаючи з цих робіт, двохелектродні датчики набули широкого поширення.

Точність розрахунку швидкості корозії за поляризаційним опором залежить від рівнянь, які зв'язують  $i_{\text{corr}}$  та  $R_p$ . Коефіцієнт пропорційності  $B$ , що входить у ці рівняння, можна розрахувати теоретично за нахилами тафелевих ділянок поляризаційних кривих та отримати експериментально, якщо використати незалежний метод визначення швидкості корозії, наприклад, за втратою маси зразка. Чисельні літературні дані, а також дослідні результати, отримані корозіоністами кафедри технології електрохімічних виробництв КПІ ім. Ігоря Сікорського, показали, що експериментальні значення досить часто не узгоджувались з теоретичними. Однією з причин розбіжностей могли бути недосконалі рівняння розрахунку  $B$ , отримані на основі кінетичної теорії Ердей-Груза та Фольмера, яка не враховувала структуру подвійного електричного шару.

Герасименком [51] на основі теорії електрохімічної перенапруги Фрумкіна виведені співвідношення методу поляризаційного опору для всіх основних корозійних систем з урахуванням тонкої структури будови подвійного електричного шару. Це суттєво знизило розбіжності між теоретичними і експериментальними результатами, особливо за корозії в розведених розчинах (природних водах) чи наявності в корозивному середовищі поверхнево-активних речовин (інгібіторів корозії), і суттєво збільшило надійність методу поляризаційного опору.

Подальші праці були направлені на зниження впливу електродної ємності на результат вимірювання поляризаційного опору для електродів, вкритих шаром продуктів корозії [52–56]. Для визначення швидкості корозії за цих умов на основі рівняння перехідних процесів для RC-кіл виведено аналітичну залежність [57]. Її використання дає змогу скоротити тривалість

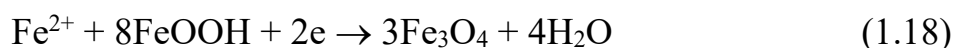
вимірювання до 1 хв., тоді як час повного заряду ємності може досягати 20...30 хв.

Праці останніх років [57–60] присвячено дії електрохімічних перетворень продуктів корозії на поверхні давача та їх впливу на результат вимірювання швидкості корозії. Показано, що електрохімічна активність продуктів корозії особливо проявляється в холодній воді і призводить до підвищення швидкості корозії у 2–3 рази. Для цих умов знайдені скореговані коефіцієнти перерахунку поляризаційного опору у швидкість корозії.

Багато робіт присвячено застосуванню методу поляризаційного опору в умовах формування фазових шарів, зокрема продуктів корозії, на поверхні електродів [55-57, 61-65]. Пражак порівнював криві заряду залізного електроду з аналогічними кривими RC-ланцюга з такими ж параметрами і виявив, що для досягнення стабільного стану поляризації для реального залізного електроду потрібно значно більше часу. Це означає, що поведінка залізного електрода не відповідає простому RC-ланцюгу. Ємність має характеристики псевдо-ємності, пов'язаної з реакцією на електроді, що перебігає між металом і шаром продуктів корозії. Припускалося, що висока псевдоємність зумовлена електрохімічним окисненням або відмовленням плівки продуктів корозії в порівняно широких межах нестехіометрії під час змін потенціалу.

Подальші роботи були присвячені визначенню вкладу поляризаційного опору у виміряне значення без пояснення того, яка реакція є відповідальною за появу псевдоємності [55, 62-65]. У роботі Феліу [65] корозійна система моделюється еквівалентною схемою, що включає вплив елемента постійної фази (CPE) та фарадеевого процесу. Метод розрахунку визначає значення параметрів у цій системі шляхом проведення обробки вхідного сигналу (крокова напруга) та вихідного (залежність струму від часу). Однак, в той час як використання CPE замість ємності краще моделює розподіл струму, це не пояснює природи реакцій в шарі іржі.

Електрохімічне відновлення продуктів корозії було повідомлено Лейром [66], а оксигідроксиди заліза перевірені як електродні матеріали в конденсаторах [67] та літій-іонних батареях [68]. Оцінено негативний вплив іржі під час вимірювань поляризаційного опору [59, 60, 69]. Цу з колегами вивчав електрохімічну поведінку сталі в аерованій та деаерованій морській воді для дослідження впливу шарів іржі на відновлення  $\beta$ -FeOOH [59]. Автори вважають, що електрохімічна поляризація може призвести до відновлення  $\beta$ -FeOOH (1.18) через високу ефективність його відновлення при поляризації електрода в ході застосування методу поляризаційного опору.



Густина струму реакції відновлення кисню може бути розрахована шляхом визначення вкладу перетворень продуктів корозії в загальну густина струму. Після відповідних поправок, результати методу поляризаційного опору збігаються із даними методу масометрії, що підтверджує те, що густина струму корозії дійсно може використовуватися для оцінки швидкості корозії.

Ву порівнював дані методу поляризаційного опору (LPR), слабкої поляризації (WP), спектроскопії імпедансу (EIS) для корозійного моніторингу з даними масометрії у морській воді [60]. Швидкість корозії, виміряна різними методами, знаходиться у наступному співвідношенні:  $\text{LPR} > \text{WP} > \text{EIS} \gg$  ваговий метод. Вважається, що реакція відновлення (1.18) відбувається в умовах електрохімічної поляризації, що збільшує анодний струм, і, відповідно підвищується швидкість корозії, визначена електрохімічними методами.

Гільберт і Ріхтер [70-72] порівнювали різні методи контролю корозії в низькопровідній воді в розподільній мережі централізованого теплопостачання. Метод поляризаційного опору демонструє високу чутливість, однак, коефіцієнт корозії, розрахований із використанням традиційної константи  $B = 26$  мВ, був завищений. Згідно з аналізом, було запропоновано зменшити  $B$  від стандартної величини 30 мВ до 12 мВ.

Значення поляризаційного опору металу можна отримати різними електрохімічними методами. На сьогодні відомі методи циклічної поляризації електрода в області потенціалу корозії [73], потенціо- та гальваностатичної імпульсної поляризації [74–76]. Метод гальваностатичної поляризації дає змогу врахувати опір розчину під час вимірювання, тому він є прийнятнішим. Принцип вимірювання ґрунтується на моделюванні меж розділу сталь/водне середовище двохелектродного давача у вигляді еквівалентної схеми (рис. 1.6 а), де поляризаційна ємність  $C_P$  включає поляризаційні ємності кожного з електродів. Паралельно підключений резистор  $R_P$ , який моделює суму поляризаційних опорів на обох електродах давача. Резистор  $R_S$  моделює опір електроліту в міжелектродному просторі.

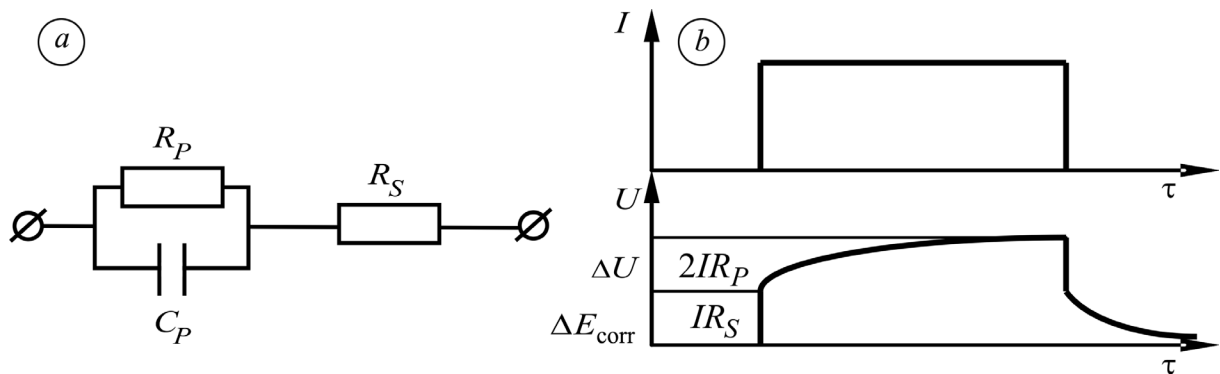


Рисунок 1.6 – Спрощена схема еквівалента двохелектродного давача (а); епюри зміни струму  $I$  та напруги  $U$  під час вимірювання поляризаційного опору  $R_P$  гальваностатичним методом (b).

Під час вимірювання імпульсним методом гальваностатичної поляризації корозиметр генерує прямокутний імпульс струму  $I$  (рис. 1.16 б). При цьому різниця потенціалів на електродах датчика змінюється практично миттєво від початкового стаціонарного значення різниці корозійних потенціалів обох електродів  $\Delta E_{\text{corr}}$  на величину  $IR_S$  і далі експоненційно зростає у часі внаслідок зарядження  $C_P$  до  $\Delta U = 2IR_P$ . Після відключення струму відбувається зворотний процес миттєвого спаду омичної складової та розрядження  $C_P$ . Віднімаючи величину  $IR_S$  від загальної зміни напруги на електродах, прилад

вираховує значення напруги  $2IR_p$  і, відповідно,  $R_p$ .

Щоб визначити швидкість корозії металу за методом поляризаційного опору, застосовують спеціальні електрохімічні комірки – датчики корозії (ДК), які можна монтувати у трубопроводі. Електроди ДК виготовляють із такого ж металу, як і трубопровід, що забезпечує протікання корозійного процесу з однаковою швидкістю. Їх можна застосовувати також для виконання корозійних випробувань методом масометрії (як зразки-свідки). Однією з умов надійної роботи давача є ідентичність електродів за складом, формою, геометричними розмірами, якістю підготовки поверхні та гідродинамічними умовами взаємодії з середовищем.

Найвідоміші ДК закордонних фірм “Caproco”, “Cormon”, “Metal samples” [77–79]. Давачі виготовляють з двома або трьома електродами. Електроди можуть бути знімними у формі циліндрів з бічною робочою поверхнею або запресованими у корпус давачів з торцевою робочою поверхнею (компланарні). Фахівцями КПП ім. Ігоря Сікорського розроблено вітчизняні ДК-1 з двома циліндричними електродами. Розміри електродів: довжина 30 мм,  $\varnothing$  6 мм; стандартний матеріал – маловуглецева сталь Ст20. За необхідності можна виготовити електроди з інших марок сталей або металів.

Датчик корозії ДК-1 вводять у трубопровід через патрубков та притискають гайкою [80]. Такий спосіб монтажу витримує тиск до 6,4 МПа. Датчики застосовують у системах гарячого водопостачання населених пунктів, нагрівання та охолодження промислових підприємств, видобутку та транспортування нафти, а також у лабораторних дослідженнях корозії. Недоліком конструкції є необхідність зупинки роботи трубопроводу для ревізії, очищення або заміни електродів датчика під час експлуатації [81].

Відома низка корозиметрів, розроблених різними фірмами на основі методу поляризаційного опору. Всі засоби корозійного моніторингу можна розділити на портативні та стаціонарні прилади. Портативні – поширеніші, оскільки дешевші та дають змогу обслуговувати декілька точок збору даних. Серед них слід виділити прилади західних фірм “Cormon”, Англія [82], “Metal

samples”, США [83], російські прилади “Монікор” [84], “КМ-МИСиС” [85]. Відомим вітчизняним корозиметром є прилад розроблений інститутом Патона УИСК [74].

До перших вітчизняних стаціонарних корозійних приладів належать корозиметри P5035 та P5126, які розроблені фахівцями кафедри технології електрохімічних виробництв КПІ ім. Ігоря Сікорського спільно з інженерами ВО “Точелектроприлад” під керівництвом Юрія Герасименка. Корозиметр P5035 входив до складу корозійно-індикаторної установки УК-1, яка призначалася для визначення корозивності солевмісних стічних вод нафтопромислів та її зміни під впливом різних чинників (температури, швидкості потоку, рН, концентрації кисню, інгібіторів тощо) [86]. Корозивність води оцінювали за швидкістю корозії металу, яку вираховували із виміряного поляризаційного опору приладом P5035. Використовували мостову схему вимірювання. Наступним вітчизняним корозиметром став автоматичний восьмиканальний індикатор поляризаційного опору P5126, який ввійшов до складу корозійно-індикаторної установки УК-2 [87]. Прилад визначав поляризаційний опір електродів давача з одночасною автоматичною компенсацією опору розчину і початкової різниці потенціалів, автоматично перераховував вимірний поляризаційний опір електрода давача у швидкість корозії за встановленим коефіцієнтом перерахунку та забезпечував цифрову індикацію відліку поляризаційного опору (Ом) або швидкості корозії (мм/рік). У приладі використовували гальваностатичну схему вимірювання, побудовану на інтегральних мікросхемах. Раніше [88] розроблено систему комп’ютерної реєстрації значень поляризаційного опору, отриманих індикатором поляризаційного опору P5126. Для потреб виробництва розробили одноканальні аналоги індикатора P5126: портативний індикатор ПІК-1 та стаціонарний індикатор СІК-2. У вказаних корозиметрах результат вимірювання виводився лише на екран, без автоматичної реєстрації.

Індикатор поляризаційного опору P5126 з успіхом використовують у промислових та дослідницьких лабораторіях для визначення корозивності



водних техногенних середовищ та оцінки ефективності інгібіторів. Застосування цього приладу використано в ДСТУ 9.514-99 “Інгібітори корозії металів для водних систем. Електрохімічний метод визначення захисної здатності” [89].

Подальший розвиток вітчизняних корозиметрів – розроблення першого мікропроцесорного портативного індикатора корозії ПІК-2 [90]. Перед вимірюванням ПІК-2 програмується з персонального комп’ютера (ПК) через СОМ-порт в спеціально розробленому програмному середовищі. У прилад вносять дані про ДК, а саме назву і коефіцієнт перерахунку поляризаційного опору у швидкість корозії. Під час вимірювання гальваностатичний струм подають на ДК, відгук напруги від нього потрапляє на підсилювач і далі в центральний процесор для фіксації і математичної обробки, згідно з алгоритмом вимірювання. Результат відображається на дисплеї і може бути занесений у довготривалу пам’ять приладу з прив’язкою до ДК, дати і часу виміру. Комп’ютерна програма забезпечує зчитування результатів вимірювання та записування їх у форматі MS Excel для подальшої обробки.

Розроблений корозиметр ПІК-2 призначений для оперативного визначення швидкості корозії металу у водних агресивних середовищах як у лабораторних, так і у промислових умовах і може бути використаний для періодичного визначення швидкості корозії на віддалених ДК (наприклад, вздовж теплотраси або нафтопроводу), де недоцільно застосовувати систему безперервного корозійного моніторингу.

ПІК-2 дослідили щодо похибок вимірювання на еквівалентній схемі двохелектродного давача. Відхилення значень швидкості корозії в робочому діапазоні індикатора від теоретичних не перевищують 5%. Але під час його експлуатації виявили суттєвий недолік, пов’язаний із використанням уніполярного мікропроцесора – прилад чутливий до полярності підключення електродів ДК, що обмежило його подальше впровадження.

Для виконання безперервного корозійного моніторингу та реєстрації результатів вимірювання розроблено стаціонарний індикатор корозії СІК-3 [91].

Одноканальний корозиметр оснащений аналоговим перетворювачем сигналів типу напруга/струм зі стандартним струмовим виходом  $I = 4 \dots 20$  мА. Це дає можливість передачі результатів вимірювання на контролер для подальшої обробки та управління засобами протикорозійного захисту. СІК-3 можна використовувати для безперервного визначення швидкості корозії на давачах, які знаходяться на відстані до 10 м від корозиметра (наприклад, в котельні).

На промислових об'єктах, котельнях, теплових пунктах доцільно встановлювати ряд ДК на різних трубопроводах: підживлення, прямих, зворотних тощо. В таких системах один корозиметр мають послідовно підключати до кожного датчика і проводити вимірювання. Для цього розроблена система автоматизованого корозійного моніторингу САКМ-1 [91], до складу якої входять ДК-1 (9 штук), СІК-3, контролер Unitronics Vision 230, реле комутації датчиків, з'єднувальні кабелі.

Контролер Unitronics Vision 230 запрограмований на підключення датчиків до корозиметра із заданою періодичністю, вимірювання та архівування результатів. Період опитування датчиків можна задати в межах 1...59 хв. залежно від динаміки корозійного процесу. Архів контролера має місткість 3500 записів, що дає змогу виконувати моніторинг упродовж 4 місяців за періодичності опитування один вимір на годину.

Під час вимірювання вихідний сигнал СІК-3 передається на контролер для індикації та архівування. Дані з пам'яті контролера можна зчитати на ПК через відповідний СОМ-порт. Далі їх можна застосувати для аналізу корозійної ситуації, визначення ефективності засобів захисту, знаходження середньоінтегральних значень швидкості корозії тощо.

Промислові випробування САКМ-1 на індивідуальному тепловому пункті житлового будинку показали достатню вірогідність отриманих результатів порівняно з методом масометрії. Похибка вимірювань – в межах 3...17%. З отриманих результатів можна зробити висновок, що САКМ-1 з достатньою точністю визначає миттєву швидкість у системі гарячого водопостачання та може бути застосована для корозійного моніторингу з

використанням засобів протикорозійного захисту та прогнозування корозійної поведінки металу.

### **1.2.3 Рослинна сировина як джерело зелених інгібіторів накипоутворення та корозії**

Альтернативою традиційним методам водопідготовки може бути застосування реагентного підходу. Суть цього підходу полягає у тому, що солі твердості та розчинені гази не видаляються із води, а у воду додаються реагенти які запобігають осадженню накипу та розвитку корозійного процесу. В промислових процесах водопідготовки набули поширення синтетичні інгібітори на основі фосфатів, молібдатів, поліфосфатів та інші [92, 93].

В останні роки використання вищенаведених хімічних сполук як інгібіторів обмежено санітарними та екологічними нормами. Через це багато досліджень спрямовано на отримання нових екологічно безпечних інгібуючих рецептур, названих як «зелені інгібітори» [94, 95]. Особливістю «зелених» реагентів є можливість їх отримання без будь-якого шкідливого хімічного синтезу [96-99]. Одним із джерел сировини для отримання «зелених» інгібіторів є відходи переробки рослинних культур у сільському господарстві та харчовій промисловості [100–104].

Багато речовин випробували як «зелені» інгібітори корозії. Ібрагімі та ін. у своєму огляді аналізував амінокислоти в якості інгібіторів корозії [105]. Основним механізмом гальмування корозії була адсорбція молекул інгібітора на поверхні металу та утворення поверхневої плівки, що перешкоджає проникненню кисню. Чжан перевіряв синергетичний ефект поєднання поліаспарагінової кислоти (PASP), поліепоксибурштинової кислоти (PESA), поліамінополіефіру метиленфосфонату (PAPEMP), глюконату натрію (Glu) та  $Zn^{2+}$  на корозію вуглецевої сталі [106]. Утворення захисної плівки з адсорбованих молекул інгібітора було підтверджено атомно-силовою мікроскопією.

Численні дослідження зосереджені на гальмуванні корозії в кислотах. Екстракт шкірки муса-парадісики [107], неоламарккія кадамба [108], екстракт листя гінкго [109], екстракт шкірки апельсина [110] показали високу протикорозійну ефективність у HCl та H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Основними механізмами захисту є адсорбція інгібітора на поверхні металу та утворення захисної плівки. Значно менша увага приділяється гальмуванню корозії в нейтральних розчинах [111], проте корозія з кисневою деполяризацією є найбільш поширеною. Раніше повідомлялося про використання екстракту оливкового листя як природного інгібітора корозії міді [112]. Встановлено, що утворення захисної плівки на поверхні металу призводить до зниження швидкості корозії.

Для попередження утворення накипу досліджували речовини, що традиційно використовуються як ліки для лікування та профілактики сечокам'яної хвороби, а саме екстракти стелюшка червоного та настінниці лікарської. Осадження карбонату кальцію повністю гальмується при додаванні спиртового екстракту стелюшка червоного в концентрації 10 мг/л. Ефективність даного інгібітора втричі вища ніж досліджуваного водного екстракту настінниці лікарської [113].

Антискалантний ефект природних рослинних екстрактів, таких рослин як морські водорості, пальмове листя, алое вера, кукурудзяні стебла та інші, вивчалися в багатьох дослідженнях для систем тепловодопостачання [94-96, 113-115]. В результаті досліджень встановлено, що ефективність інгібування осадження накипу екстрактів обумовлена наявністю фенольних сполук або полісахаридів. Механізм інгібування накипу «зеленими» протинакипними реагентами можна пояснити явищем адсорбції. Адсорбція може відбуватися за допомогою електростатичного притягання між зарядами на поверхні та зарядженими сполуками в екстракті та за допомогою взаємодії дипольного типу між нерозділеними парами електронів у певних молекулах,  $\pi$ -зв'язок між частинками та поверхнею, або за обома наведеними механізмами.

Muryanto та співавт. вивчав яблучну кислоту як інгібітор накипоутворення [116]. Було виявлено, що додавання яблучної кислоти в концентрації 3-5 мг/л зменшує масу осажденного накипу в 2 і більше рази. Морфологія утворених кристалів також змінюється. Аль-Румей та ін. випробували нові низькомолекулярні кополімери (їх називають полімерами серії YMR), отримані в результаті реакції малеїнового ангідриду як інгібітора осадження накипу нового покоління [117]. Вони виявили, що гальмування осадження накипу на сталі та міді становило до 98%. Перонно та співавт. досліджували протинакипні властивості полі-акрилової-ко-малеїнової кислоти та поліаспарагінової кислоти [118]. Ефективність гальмування осадження накипу спостерігалась при дуже низькій концентрації (4 мг/л), а структура накипу змінювалася у присутності інгібітора. Одним з перспективних джерел таких реагентів є природні екстракти. Нещодавно з'явилося повідомлення про застосування водного екстракту *Paronychia Argentea* [119] як інгібітора осадження накипу. Запропоновані механізми дії включають утворення комплексу з іонами кальцію, які утримують  $\text{Ca}^{2+}$  у розчині та запобігають утворенню  $\text{CaCO}_3$ , також вважається, що молекули інгібіторів адсорбуються на зростаючих кристалах, блокуючи їх від надходження  $\text{Ca}^{2+}$ .

Полімерні матеріали випробовували як комбіновані інгібітори осадження накипу та корозії. Лю синтезував кополімер акрилової кислоти-алілполіетокси-карбоксилата (AL15) і виявив, що він є хорошим інгібітором корозії та накипу [120]. Мігахед випробував аддукт поліаспарагінової кислоти – гліцин з тією ж метою [121]. Інгібування корозії становило 83,8%, тоді як гальмування накипу - 90,2%. Ван та співавт. Випробували екстракт тютюну як інгібітор накипу та корозії [122]. Інгібування корозії було викликане утворенням хемосорбованої плівки на сталі, тоді як накип гальмувався переважно адсорбцією інгібітора на кристалах накипу.

Отже ефективний інгібітор осадження накипу та корозії на основі рослинної сировини повинен формувати на поверхні металу полімерну

органічну плівку, що буде перешкоджати доступу до поверхні розчиненого у воді кисню та іонів солей твердості. Така плівка повинна формуватися на поверхні металу з розчину, витримувати умови експлуатації теплової мережі (тиск, температуру, швидкість руху теплоносія) та в ході експлуатації не руйнуватися.

### **1.3 Проблеми корозії і накипу в теплових пунктах**

#### **1.3.1 Будова та експлуатація модульних теплових пунктів**

Індивідуальний тепловий пункт (ІТП) – це комплекс пристроїв, що забезпечують приєднання системи опалення та гарячого водопостачання до централізованої теплової мережі. ІТП – найважливіша складова теплопостачання будівель. Від його характеристик багато в чому залежить регулювання опалення та ГВП, а також ефективність використання теплової енергії. Тому ІТП приділяється велика увага в ході термомодернізації будівель і на даний момент масштабні проекти по їх облаштуванню в багатоквартирних будинках втілюються в життя в різних регіонах України. У зв'язку з масовою установкою ІТП змінюється і схема розподілу теплової енергії від джерела тепла до споживача. ЦТП розподіляє тепло по декількох будинках, в той час як ІТП – на один будинок або навіть на частину будинку.

У теплових пунктах старого зразка (рис. 1.7) в якості регулюючого пристрою застосовувався елеваторний вузол. Це дозволяло істотно знизити вартість обладнання, однак було неможливо здійснювати точне регулювання температури теплоносія. Принцип роботи елеватора полягає в тому, щоб змішувати теплоносій з централізованої мережі і воду із зворотного трубопроводу системи опалення до температури, відповідної нормативної для даної системи. Це відбувається за рахунок принципу ежекції при використанні в конструкції елеватора сопла певного діаметра. Після елеваторного вузла змішаний теплоносій подається в систему опалення будівлі.

Подібні пристрої отримали широке застосування в багатьох типах будівель, підключених до централізованої теплової мережі. Однак в даний час

вони не відповідають вимогам з енергозбереження, у зв'язку з чим підлягають заміні на сучасні індивідуальні теплові пункти.

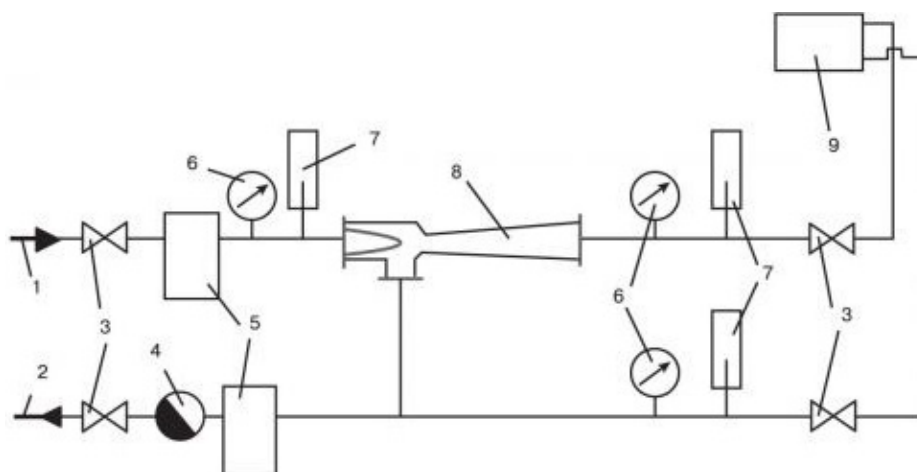


Рисунок 1.7 – Схема теплового пункту з елеваторним вузлом: 1 – трубопровід подачі; 2 - зворотний трубопровід; 3 - засувки; 4 - водомір; 5 – шламоуловлювач; 6 - манометри; 7 - термометри; 8 - елеватор; 9 - нагрівальні прилади

Більшість індивідуальних теплових пунктів має в своєму складі теплообмінник для підключення до внутрішньої системи гарячого водопостачання (ГВП) з циркуляційним насосом (або без нього, залежно від схеми ГВС). Набір обладнання залежить від конкретних завдань і вихідних даних. Саме тому, через низку різних можливих варіантів конструкції, а також своїй компактності і транспортабельності, сучасні ІТП отримали назву модульних (рис. 1.8).

В ІТП з залежним приєднанням системи опалення до зовнішніх мереж циркуляція теплоносія в системі опалення підтримується циркуляційним насосом. У незалежній системі для приєднання до зовнішнього джерела тепла використовується теплообмінник. Циркуляція теплоносія в системі опалення здійснюється циркуляційним насосом. Перевагою даної схеми є те, що опалювальний контур незалежний від гідравлічних режимів централізованої мережі. У той же час вартість капітальних вкладень при застосуванні незалежної схеми більше - через необхідність установки і подальшого обслуговування теплообмінника.



Рисунок 1.8 – Сучасний модульний індивідуальний тепловий пункт в зборі

ДБН В.2.5-39: 2008 «Інженерне обладнання будинків і споруд. Зовнішні мережі та споруди. Теплові мережі» регламентується під'єднання систем опалення за залежною схемою. Підключення за незалежною схемою пропонується для житлових будівель з 12 і більше поверхами та інших споживачів, якщо це обумовлено гідравлічним режимом роботи системи або технічним завданням замовника.

Для забезпечення потреб гарячого водопостачання найбільш простою і розповсюдженою є схема з одноступінчастим паралельним приєднанням підігрівачів гарячого водопостачання. Вони приєднані до тієї ж теплової мережі, що і системи опалення будівель. Вода з зовнішньої водопровідної мережі подається в підігрівач ГВП. У ньому вона нагрівається мережною водою, яка надходить від джерела тепла. Охолоджена мережева вода повертається до джерела тепла. Після підігрівача гарячого водопостачання нагріта водопровідна вода надходить в систему ГВП. Якщо крани в цій системі



закриті (наприклад, в нічний час), то гаряча вода циркуляційним трубопроводом знову подається в теплообмінник ГВП.

Крім того, застосовується двоступенева система підігріву води в ГВП. У ній в зимовий період холодна водопровідна вода спочатку підігрівається в теплообміннику першого ступеня (з 5 до 30 °С) теплоносієм із зворотного трубопроводу системи опалення, а потім для остаточного підігріву води до необхідної температури (60 °С) використовується вода з трубопроводу, що подається із зовнішньої мережі. Ідея полягає в тому, щоб використовувати для нагріву непридатну теплову енергію зворотної лінії від системи опалення. При цьому скорочується витрата мережної води на підігрів води в ГВП. У літній період нагрівання іде за одноступінчастої схемою.

Згідно вимог ДБН слід використовувати високоефективні теплообмінники з високими теплотехнічними і експлуатаційними характеристиками і малими габаритами. Як правило, в сучасних системах застосовуються розбірні пластинчасті теплообмінники, які досить прості в обслуговуванні і ремонтпридатні: при втраті герметичності або виході з ладу однієї секції, теплообмінник можливо розібрати, а секцію замінити. При необхідності, можна підвищити потужність шляхом збільшення кількості пластин теплообмінника.

Типову будову пластинчатого теплообмінника зображено на рисунку 1.9. Через відповідні входи 1 та 2 подаються теплоносії, що послідовно проходять через ряд робочих пластин 4. Зазвичай такі пластини є гофрованими, що забезпечує турбулізацію потоку та високу механічну міцність [123, 124]. Для ізоляції носіїв від середовища встановлено стартову пластину 3 та кінцеву пластину 5. Напрямок руху теплоносіїв задається за допомогою ізолюючих прокладок 14 таким чином, щоб гарячий та холодний теплоносії знаходилися у сусідніх каналах. Усі пластини встановлюються між фіксуючою головкою 9 і задньою стінкою 10, що виконують роль корпусу теплообмінника. Зазначені елементи нанизуються на напрямну балку 6 та

стягуються болтами 8. Механічна міцність забезпечується підтримуючою балкою 7. Кріплення теплообмінника здійснюється за допомогою стійки 11.

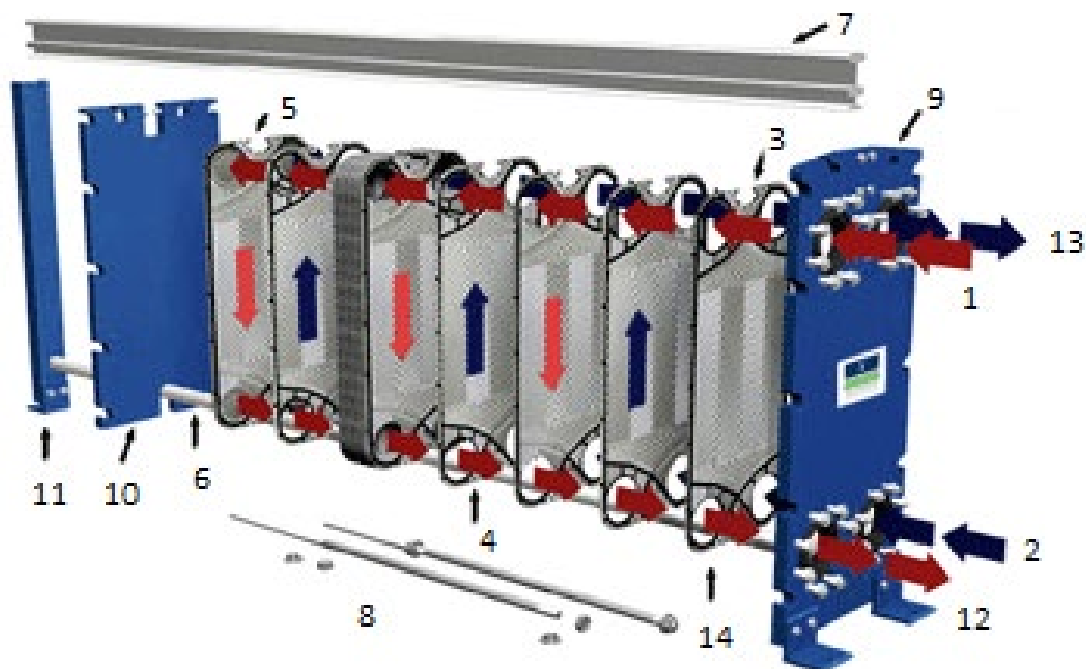


Рисунок 1.9 – Будова пластинчатого теплообмінника: 1 – вхід гарячого теплоносія; 2 – вхід холодного теплоносія; 3 – стартова пластина; 4 – робочі пластини; 5 – кінцева пластина; 6 – напрямна балка; 7 – підтримуюча балка; 8 – стягуючі болти; 9 – фіксуюча головка; 10 – задня стінка; 11 – стійка для кріплення; 12 – вихід гарячого теплоносія; 13 – вихід холодного теплоносія; 14 – прокладка. Стрілками показано напрям руху теплоносіїв.

Перші сучасні енергоефективні модульні ІТП в Україні були встановлені в Києві в період 2001 - 2005 рр. в рамках реалізації проекту Світового банку «Енергозбереження в адміністративних і громадських будівлях». Всього було змонтовано і запущено в роботу 1 173 ІТП. На даний момент реалізовано більше десятка великих проектів по установці ІТП у багатьох містах України із залученням різних джерел фінансування. Інсталяція та застосування індивідуальних теплових пунктів призводить не тільки до підвищення ефективності використання теплової енергії, а й до значної його економії, що

в сучасних реаліях робить нашу країну більш незалежною від інших держав-постачальників енергоресурсів.

Якість води в системах теплопостачання має велике значення. Вода, що надходить в систему ГВП, містить в собі зважені й розчинені домішки, що в подальшому утворюють накип на нагрівальних поверхнях або шлам, а розчинені у воді гази спричинюють корозію теплообмінних поверхонь.

Методи боротьби з накипом в теплообмінному обладнанні ІТП можна розділити на періодичні і неперервні. До періодичних методів відноситься механічний метод видалення накипу, що полягає в зрізанні та видаленні накипу за допомогою спеціальних пристосувань. Даний метод є досить трудомістким, потребує повної зупинки обладнання та розбирання теплообмінника. Крім механічного очищення застосовують методи хімічної промивки. Теплообмінник промивають сумішами кислот з інгібіторами, в результаті чого відбувається розчинення накипу. Реагенти повинні однаково ефективно відмивали відкладення накипу та оксид заліза, а також запобігали перетравленню металевій поверхні обладнання. Після промивання велика кількість розчину викидається, цим самим завдаючи шкоду навколишньому середовищу.

Більш раціональним є застосування експлуатаційних методів боротьби з накипом, таких як пом'якшення води та фізичні методи. Пом'якшення води забезпечує видалення катіонів солей твердості, але значно здорожчає вартість води. Тому даний метод поширений для систем водопостачання готелів. Для захисту каналів теплообмінників систем ГВС від накипу нормами регламентовано використовувати пристрої магнітної та ультразвукової обробки води.

Метод магнітної обробки води полягає в дії магнітного поля на воду перед подачею її в теплообмінний апарат [125]. Принцип дії магнітної обробки полягає у стимулюванні формування кристалічної модифікації карбонату кальцію у формі арагоніту, який сам по собі має рихлу структуру та легко видаляється з поверхні труб потоком води [126]. Недоліком магнітного методу

є те, що ефективність дії магнітної обробки залежить від швидкості потоку води в трубі та від її солевмісту.

Ультразвук широко застосовується для контролю кристалізації в промисловості [127, 128]. Він впливає на процеси зародження та зростання кристалів, а також на розподіл кристалів за розміром, агрегацію та навіть руйнування. Налаштувавши всі ці параметри, можна отримати кристали з бажаними характеристиками, тобто розміром, формою та морфологією. Вплив на зародження пояснюється утворенням і руйнуванням кавітаційних бульбашок. Тиск у кавітаційній бульбашці, що руйнується, досягає 1 ГПа, а температура змінюється від дуже високої під час руйнування до дуже низької відразу після руйнування. Перепади тиску та температури є основними факторами, що визначають зародження кристалів у присутності ультразвуку. Цей процес використовується для кристалізації без затравочних кристалів, особливо для стерильних систем у фармацевтичній промисловості. У той же час, застосування ультразвукової кавітації для кристалізації з затравками також збільшує швидкість кристалізації [129] за рахунок збільшення поверхні, доступної для кристалізації [130]. Руйнування кавітаційних бульбашок утворює мікрострумені та інтенсивне перемішування розчину. Це посилює масообмін на границі розчин/кристал, призводить до більш швидкої заміни суміжного шару розчину і, як наслідок, збільшує швидкість росту кристалів. Ультразвукова кавітація більшої потужності також може призвести до деагломерації та розриву кристалів [131]. Поверхневі пошкодження кристалів також породжують вторинні центри кристалізації і зменшують середній розмір частинок.

Ультразвукова кавітація використовується для зменшення утворення накипу та видалення відкладень у промисловому обладнанні. Утворення та руйнування кавітаційних бульбашок високої інтенсивності створює ударні хвилі тиску, які викликають ерозію матеріалу та його видалення з твердої поверхні [132]. Було виявлено, що руйнування поверхневого шару накипу залежить від інтенсивності кавітації. Потужність, прикладена до сонотроду, і

шорсткість поверхні визначають інтенсивність ерозії кавітації [133, 134]. Однак повне видалення карбонату кальцію з поверхні теплообміну може спричинити проблеми з корозією. Відомо, що карбонати діють як бар'єрний шар на поверхні металу для запобігання проникненню кисню [135]. Контрольоване зростання шару карбонату кальцію на металевій поверхні з високими блокуючими властивостями і малою товщиною потенційно може вирішити проблеми накипу та корозії у теплообмінному обладнанні.

Застосування ультразвуку для процесів електрохімічного осадження відоме як соноелектрокристалізація. Цей метод використовується для утворення різних типів наночастинок. Імпульсний електроліз пов'язаний з ультразвуковою вібрацією робочого електрода, так що матеріал, осаджений під час одного електричного імпульсу, струшується з поверхні і накопичується на дні посудини [136, 137].

### **1.3.2 Механізм корозії нержавіючої сталі**

Як вже було зазначено, система ГВП складається з двох контурів: зовнішнього для підігріву води, та внутрішнього для подачі підігрітої води з водогону споживачам. На відміну від контуру гарячої води, з якого вода відбирається споживачами, контур теплоносія є замкненим, а склад води регламентують правилами експлуатації теплових мереж. Основною проблемою при експлуатації пластинчатих теплообмінників є утворення наскрізних корозійних руйнувань металевих пластин, що спричинює зміщування теплоносіїв. Тиск в системі гарячого водопостачання є вищим, оскільки вода подається на верхні поверхні будівель, а в системі теплоносія тиск нижчий, оскільки теплові мереж міста майже повністю прокладаються горизонтально. Тому перфорація теплообмінника завжди веде до потрапляння в лінію теплоносія води, що не пройшла відповідну обробку. Це веде до розвитку корозійних процесів в теплових мережах та утворення накипу в котлах.

Як вже було сказано, причиною наскрізних пошкоджень теплообмінного обладнання є корозія. Тому для забезпечення стабільної роботи пластинчатих теплообмінників однією з основних вимог є висока корозійна стійкість металевих пластин, що контактують з теплоносіями. Найчастіше такі пластини виготовляють з нержавіючих сталей різних марок [138].

Корозійні дослідження показали, що при охолодженні робочих середовищ оборотною водою корозійна стійкість пластин теплообмінників найчастіше визначається концентрацією іонів хлориду у воді. На підставі проведених досліджень для конструювання розбірних пластинчатих теплообмінників були видані рекомендації з виготовлення пластин з вуглецевої сталі 08КП, вуглецевої оцинкованої сталі, нержавіючих сталей 12Х13Г18Д (ДІ-61), 05Х18АН5, 08Х18Н10Т (АІSІ 321), 12Х18Н10Т, 08Х17Н13М2 (АІSІ 316), сплавів 06ХН28МДТ і титану ВТ1-0 [139].

Пітингова корозія є найпоширенішою формою локальної корозії металів, схильних до пасивації. Нержавіючі сталі стійкі до корозії внаслідок формування на їх поверхні пасивної плівки, але вони уразливі до пітингової корозії, спричиненої частковим руйнуванням захисної плівки на поверхні металу [140]. Основна небезпека такого виду корозії полягає у високій швидкості локального розчинення, що призводить до перфорації та розтріскування металу під напруженням внаслідок втрати міцності [141].

Механізм виникнення і розвитку щілинної корозії конструкційних матеріалів досліджували Розенфельд і Маршаков [142]. Як показано в їх роботах, механізм виникнення і протікання корозії з активацією через пітинг, виразку або щілину ідентичний і визначається роботою потужного гальванічного елемента – анод – дно пошкодження, катод – пасивна поверхня, яка не зазнала активації.

У більшості випадків наявність агресивних аніонів є необхідною для руйнування пасивної плівки та стабільного росту пітингу. Металеві та неметалеві включення часто відіграють вирішальну роль у процесі зародження пітингу. Колотиркін встановив, що перебігання пітингової корозії можливе

лише за наявності так званих «іонів-активаторів», що спричинюють руйнування пасивної плівки та призводять до інтенсивного локального розчинення металу [143]. До таких іонів відносяться галогеніди, окрім фтору. Найбільш серйозні проблеми викликають хлориди через їх присутність у багатьох природних середовищах, таких як вода, яка широко застосовується в промисловості та народному господарстві.

Дія іонів-активаторів описуються різними механізмами [140], найбільш обговорюваними з них є механізм проникнення іону у пасивну плівку, механізм руйнування плівки та адсорбційний механізм [144]. Механізм проникнення, вперше обговорений Хоаром та ін. [145], передбачає перехід аніонів через оксидну плівку до поверхні металу, де вони й спричиняють агресивну дію. Механізм розриву плівки, вимагає виникнення розривів у пасивній плівці, які забезпечують прямий доступ аніонів до незахищеної металеві поверхні [146]. Адсорбційний механізм полягає адсорбції агресивних аніонів на поверхні оксиду, що каталізують перенесення катіонів металу з оксиду до електроліту. Цей ефект призводить до зменшення товщини пасивного шару аж до повного видалення та початку інтенсивного локалізованого розчинення. Варто додати, що чітке розділення усіх перелічених механізмів може бути не завжди доцільним, оскільки проникнення іонів до пасивного шару через наявні дефекти не обов'язково сильно відрізняється від появи тріщин у плівці, що забезпечує легкий доступ агресивних аніонів до поверхні металу. Тобто, руйнування пасивної плівки може відбуватися за кожним із цих механізмів залежно від початкових умов.

Пітингова корозія металів є складним процесом, що складається із послідовних кроків [147-152]. Ці кроки добре видно на поляризаційних кривих (рис. 1.10), що часто наводяться в літературі [153]. При невеликому анодному зсуві потенціалу відбувається руйнування пасивної плівки та утворення, так званого, метастабільного пітингу з наступною його швидкою репасивацією, що відображається стрибками струму на кривій. Такі стрибки значно відрізняються, як максимальною величиною, так і своєю тривалістю.

Подальший зсув потенціалу в анодний бік, як правило, призводить до зростання кількості утворюваних пітингів з більш високими піковими струмами та довшими періодами існування, що вказує на утворення серйозніших пошкоджень. Знаходження металу в даному діапазоні потенціалів та утворення метастабільних пітингів не вважається небезпечним з точки зору корозії, оскільки відбувається швидка репасивація поверхні.

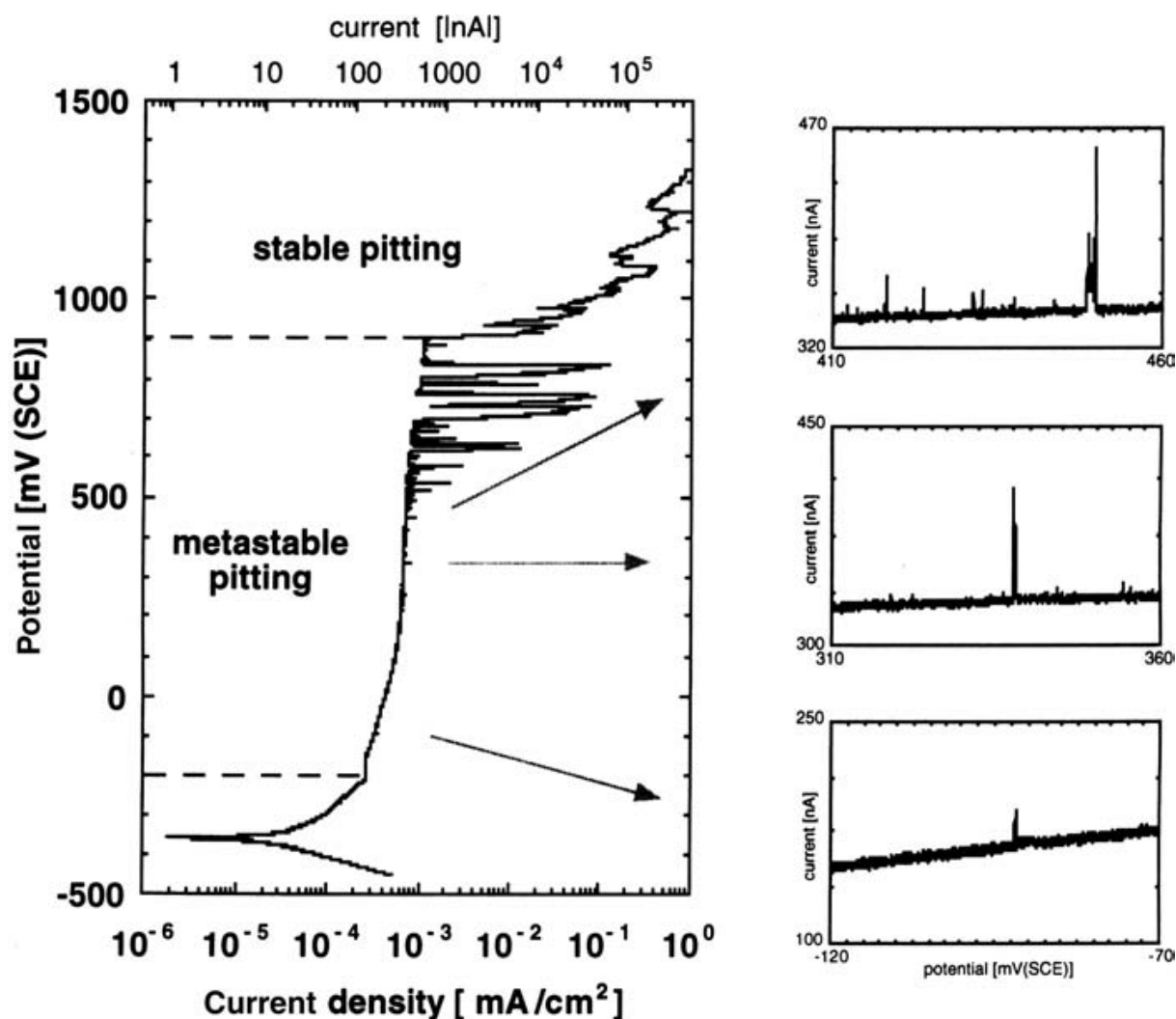


Рисунок 1.10 – Типова поляризаційна крива нержавіючої сталі в хлоридному розчині, що характеризує різні стадії локальної корозії [153].

На початку метастабільного стану глибина пітингу є недостатнім бар'єром для дифузії і бар'єром виступає перфорований залишок пасивної плівки над пітингом. Ця плівка має вирішальне значення для виживання метастабільного пітингу. Невеликі розриви в плівці під час росту пітингу,



прискорення дифузії і прискорення росту пітингу проявляються як невеликі стрибки струму перехідного процесу. Метастабільні пітинги зникають, коли перфорована захисна плівка руйнується до досягнення стабільної стадії росту і їх руйнування викликані розведенням аноліту і подальшою репасивацією.

Процес дифузії може бути описаний добутком стабільності пітингу, який є добутком густини струму росту ( $i$ ) і радіусу ( $a$ ) напівсферичного пітингу.  $I_a$  зростає приблизно лінійно з часом в той час, як пітинг знаходиться в метастабільному стані, але досягає постійного рівня, коли досягається стабільний стан росту. Допускаючи мінімальну концентрацію розчинених хлоридів металів 3 М (близько 75% насичення) в аноліті пітингу, яка потрібна для підтримки розчинення металу [154, 155], розраховано, що повинен бути досягнутий мінімальний добуток стабільності пітингу – 3 мА/см, перш ніж буде досягнуто стабільний ріст. Якщо пасивна плівка руйнується до цього моменту, пітинг перепасивується [151, 152]. Якщо добуток стабільності перевищить 3 мА/см, то пітинг стає стійким, а пасивна плівка залишається.  $I_a$  в подальшому знаходиться в області стабільних значень  $3 \leq I_a \leq 6$  мА/см. У цьому діапазоні розчинені хлориди металів з концентрацією від 75% до 150% від насичення залишаються стабільними. Струмові перехідні процеси через зростання метастабільного пітингу показують повільний підйом, а потім різке падіння якщо пітинг перепасивується [156, 157].

Хоча середня густина струму в межах одного метастабільно зростаючого пітингу не залежить від потенціалу, розподіл густини струму в багатьох пітингах зростає з потенціалом [151]. Звідси слідує, що дифузія в заглибленнях, що формуються при більш високих потенціалах, повинна бути простіша, і ділянка, на якій утворюється пітинг повинна бути "більш відкритою". Збільшення густини струму в таких пітингах дозволяє досягти необхідного критичного значення для забезпечення стабільності при меншому радіусі пітинга. Таким чином, метастабільні пітинги зароджуються при більш високому потенціалі і мають більше шансів досягти стабільності: це явище призводить до росту потенціалу пітингоутворення. Метастабільні пітинги

ростуть з певних ділянок на поверхні металу, і описуються кінетичними рівняннями першого порядку [151, 152].

Подальше зростання пітингу передбачає утворення локальної анодної зони на активній ділянці та катодної зони на пасивній поверхні металу. Розчинення металу в цій області відбувається з дуже високою швидкістю (до  $100 \text{ A/cm}^2$  [146]), що призводить до утворення порожнин. Встановлено, що розчин в таких порожнинах є високоагресивним та істотно відрізняється від решти об'єму електроліту за складом. Хоаром було вперше зафіксовано підкислення внутрішнього середовища пітингу [158]. При прямих вимірюваннях рН в штучних пітингах на нержавіючій сталі у нейтральних хлоридних розчинах було отримано значення рН близько 0 [159]. Гальвеле встановив що основною причиною підкислення середовища є перебіг реакцій гідролізу за участі катіонів металів, що утворюються в ході анодного розчинення [160].

Саме підтримання низького значення рН у цій зоні забезпечує знаходження металу в активному стані та зумовлює подальший ріст пітингу. Отже, для росту пітингу необхідне забезпечення умов, коли процес дифузії іонів з порожнини до об'єму розчину є сповільненим. Багатьма дослідженнями, такими як [147, 161, 162], підтверджена необхідність наявності дифузійного бар'єру, що значно вповільнює розбавлення розчину всередині пітингу. Це підтверджується фактом, що при значних анодних потенціалах швидкість росту пітингу не залежить від потенціалу, що свідчить про дифузійний контроль реакції. На практиці дифузійний бар'єр являє собою пористий ковпак над зоною пітингу. Роль ковпака можуть виконувати сольові або оксидні плівки, утворені в процесі анодного розчинення, залишки оксидної плівки на поверхні металу або залишки металу над пітингом [147]. Руйнування дифузійного бар'єру призводить до швидкої репасивації поверхні пітингу [161].

Після досягнення критичного значення анодного потенціалу відбувається перехід до стадії стабільного росту пітингу. Однак навіть при

більш анодних потенціалах на кривій помітні мінімуми, що показує стохастичний характер таких корозійних процесів. На практиці навіть за відсутності зовнішньої поляризації відбувається зсув потенціалу за критичне значення через утворення та збільшення товщини на поверхні пасивної плівки.

Багато пітингів, що ростуть метастабільно, не досягають стабільності, але вірогідність досягнення стабільності збільшуються при підвищенні потенціалу. Дане явище обумовлене дифузійним контролем росту пітингів на нержавіючій сталі [151, 152].

Стадія стабільного росту пітингу також контролюється дифузією. Однак, на відміну від метастабільної стадії, в якій дифузія вповільнюється за рахунок наявного бар'єру на поверхні пітингу, роль дифузійного бар'єру на стадії стабільного росту виконує сама пітингова порожнина, що має малу площу поперечного перетину та велику глибину. На цій стадії репасивація пітингу також є можливою при умові видалення агресивного розчину [147].

### **1.3.3 Методи захисту нержавіючої сталі від пітингової корозії**

Найкращим способом попередження пітингової корозії є вибір стійких матеріалів. Тому вдалий підбір марки сталі дозволяє підвищити корозійну стійкість обладнання. Так, збільшення вмісту хрому, нітрогену та молібдену у сплаві забезпечує значне зростання стійкості до пітингової корозії, оскільки зсувають потенціал пітингу в позитивний бік. Наявність достатньої кількості нікелю в залізі також покращує пітингостійкість, оскільки він стабілізує фазу аустеніту і обмежує вміст фериту, який в свою чергу може знижувати корозійну стійкість [163]. Додавання марганцю має неоднозначний ефект: він також підвищує корозійну стійкість, однак утворення сульфїду марганцю призводить до ініціювання пітингової корозії [164]. Також слід використовувати сплави із мінімальним вмістом кремнію, сірки та карбону у вигляді вуглецю, оскільки вони також полегшують утворення пітингів [165]. До недоліків цього методу слід віднести високу вартість високолегованих сталей, тому цей метод не завжди є доцільним.

Іншим фактором, що впливає на протікання корозійних процесів є стан поверхні металу. Так домішки та неметалічні включення служать місцем протікання локалізованих електрохімічних реакцій. Це призводить до появи зон анодного розчинення. Тому полірування поверхні підвищує корозійну стійкість сплаву. Вплив електрополірування на пітингову корозію нержавіючої сталі AISI 304 досліджували методом поляризаційних кривих у поєднанні із дослідженням поверхні скануючим електронним мікроскопом. Значне зниження величини пасивного струму, а також зсуву потенціалу пітингу в анодний бік було зафіксовано для полірованого зразка, у порівнянні з неполірованим. Результати також свідчать про зменшення кількості та розмірів метастабільних пітингів на полірованому зразку. Тобто, зниження шорсткості поверхні за допомогою електрохімічного полірування є одним з методів підвищення корозійної стійкості [166].

Відомо, що металеві домішки, межі зерен та механічні дефекти пасивної плівки є місцями ініціювання пітингів. Недавні роботи показали, що включення MnS відіграють значну роль у ініціюванні пітингів. Пітинг ініціюється на межі між включенням MnS і сталевою матрицею і зростає з часом [179-182]. В умовах прикладеного напруження розчинення включень MnS та сенсibilізованих меж зерен прискорюється [173]. Встановлено, що лазерне поверхнєве плавлення суттєво зменшує розмір сульфідних включень і, таким чином, покращує стійкість аустенітної сталі до руйнування [174].

Оскільки головною умовою стійкості нержавіючої сталі до пітингової корозії є знаходження її потенціалу катодніше потенціалу пітингу, катодний захист може бути застосований для ефективного захисту конструкцій та апаратів. В такому випадку негативний вивід станції катодного захисту з'єднується з об'єктом, що захищають, а позитивний з жертвним анодом, що зазвичай виготовляють зі сплавів цинку або алюмінію [165]. Однак, встановлення анодів конструктивно не завжди можливе, а наявність продуктів їх розчинення в технологічних середовищах може бути не бажаним.

Досить зручним методом є інгібіторний захист [185–190]. Наприклад, екологічно безпечний та малотоксичний молібдат-іон,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , є універсальним та зручним інгібітором корозії, оскільки його можна застосовувати в нейтральних водних розчинах [179, 180], в розчинах, що містять іони хлориду [181, 182], а також у кислих середовищах [183-187]. Молібдати впливають на процес утворення зародків пітингу, дезактивуючи ділянки, на яких вони виникають. Внаслідок цього виникає менше метастабільних пітингів, що розвиватися з цих зародків. Це призводить до зменшення ймовірності розвитку стабільних пітингів. Ефективна концентрація молібдат-іону для попередження корозії залежить від концентрації хлоридів, кислотності середовища та становить близько  $10^{-3}$  моль/л [187]. Аналогічний ефект чинять хромат-іони, однак через токсичну дію застосування хроматних інгібіторів є обмеженим [183].

Ще одним способом захисту є зміна параметрів технологічного середовища: температури, рН, концентрації агресивних іонів. Такий метод захисту є зручним, однак, не завжди можливим через особливості технологічних процесів.

Останнім часом також зріс інтерес до використання полімерів як антикорозійних захисних покриттів для пасивних металів. Так зручним способом їх отримання є електрохімічна полімеризація [188-190]. Наприклад, покриття з поліаніліну та полі (о-фенілендіаміну), що отримували на нержавіючій сталі шляхом циклічної вольтамперометричної поляризації з кислого розчину показують високі захисні властивості проти пітингової корозії [191, 192].

В останні роки інтерес дослідників привернула пітингова корозія нержавіючої сталі в ультразвуковому полі, проте результати залишаються суперечливими. Швидкість корозії металу в певних середовищах прискорюється за наявності акустичної кавітації. Ефект кавітації полягає у утворенні кавітаційних бульбашок, та їх наступному схлопуванні з утворенням зони дуже високих тисків і температур. Теоретичні основи

ультразвукової кавітації в гомогенних системах представлено в роботах [193-195]. В гетерогенних системах наявність твердої поверхні поблизу колапсуючої порожнини призводить до асиметричного схлопування з утворенням струменя високої швидкості, спрямованого до поверхні [196-198]. Експериментальні спостереження [199, 200] підтверджують такий механізм, висуваючи припущення, що дія таких струменів рідини відіграє важливу роль у кавітаційній ерозії металів. Оскільки кавітаційна ерозія сприяє значній втраті металу навіть у чистій воді [201], було б розумно очікувати, що ультразвукова обробка вплине на процес корозії нержавіючої сталі, а особливо в агресивних середовищах. Було встановлено, що ультразвукова кавітація пошкоджує зовнішній шар пасивної плівки і прискорює швидкість корозії [202]. Лавін зазначив, що пасивні плівки, що утворюються протягом 1 год. при потенціостатичній поляризації та в ультразвукових умовах, мають більше дефектів порівняно з тими, що утворюються в умовах без дії ультразвуку, що призводить до значного зниження корозійної стійкості зразка [203].

У роботах [204, 205] було досліджено вплив частоти коливань, відстані від випромінювача до зразка, температури і тиску на корозію нержавіючої сталі, яка піддається впливу ультразвуку. Ультразвук (УЗ) збільшував швидкість корозії при всіх досліджених умовах. Проте було відзначено, що ультразвук збільшує швидкість корозії металу лише якщо розчин за своєю природою здатний викликати корозію металу. Також було відзначено, що нержавіюча сталь є повністю стійкою до ультразвукової ерозії. У роботі [206] ультразвук був використаний для переведення металу між активними і пасивними станами корозії. Коли метал активно кородує, обробка ультразвуком збільшує швидкість корозії у 3-6 разів. Обробка ультразвуком також сприяє пришвидшенню пасивації. Коли метал знаходиться в пасивному стані, обробка ультразвуком сприяє руйнуванню пасивності і прискоренню корозії при подальшій обробці.

З іншого боку, в роботі [207] вивчався вплив УЗ на пітингову і щілинну корозію нержавіючої сталі SUS304 у розчині NaCl з концентрацією 3,5 мас. %.

Було встановлено, що обидва види корозії в значній мірі пригнічувалась за рахунок ультразвукової кавітації. В подальших дослідженнях було виявлено, що ультразвук сприяє репасивації металу всередині пітингу [208-211]. Ефект пояснюється зменшенням концентрації водню і іонів хлориду в пітингах шляхом видалення з них продуктів корозії і перемішування електроліту.

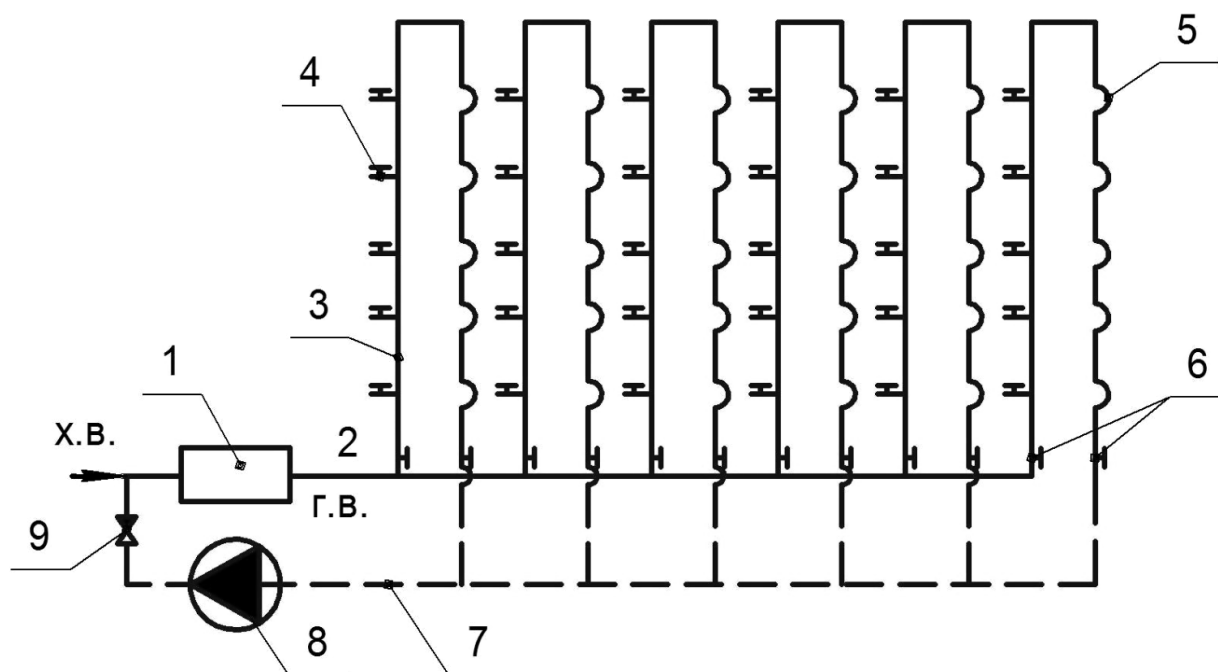
Однак, при практичному застосуванні створення умов для кавітації розчину не є доцільним. Це зумовлено швидким загасанням коливань у рідинах. Тому не завжди можна розширити кавітаційне поле на великі відстані – радіус поля кавітації зазвичай не перевищує 100-700 мм навколо випромінювача [212]. Проте, ультразвукові коливання по металу можуть поширюватись на більші відстані. Це підтверджується широким використанням ультразвуку для неруйнівного контролю матеріалів [213].

#### **1.4 Будова систем гарячого водопостачання**

Гаряче водопостачання (ГВП) – обов’язкова складова сучасного житла. Гаряча вода забезпечує комфортність житла, ефективну роботу комунальних та промислових підприємств, медичних закладів. Принцип роботи системи ГВП вже було розглянуто вище, тому в даному підрозділі буде розглянуті питання будови внутрішньобудинкової мережі та основні проблеми експлуатації.

Типова система ГВП складається з наступних елементів (рис. 1.11) [214]:

- обладнання для нагріву води 1;
- водогінна мережа подачі, яка складається із розвідного трубопроводу 2 та водорозбірних стояків 3;
- циркуляційна мережа, яка складається із збірної циркуляційного трубопроводу 7 та циркуляційних стояків 5;
- водорозбірна, регулювальна та запірні арматура 4, 6;
- циркуляційний або циркуляційно-підвищувальний насос 8.



Основні елементи системи ГВП: 1 – обладнання для нагрівання води; 2 – подаючий трубопровід; 3 – водорозбірний стояк; 4 – водорозбірна арматура; 5 – циркуляційний стояк з осушувачами рушників; 6 – запірна арматура; 7 – циркуляційний трубопровід; 8 – циркуляційний насос; 9 – зворотний клапан.

Рисунок 1.11 – Схема системи гарячого водопостачання багатоповерхового будинку з циркуляційним насосом.

Вода систем ГВП за своїм складом має відповідати ДСТУ 7525:2014 [215]. Виходячи із вимог до гарячої води, в системах ГВП підтримується постійна температура на рівні 60 °С. Перегрів води вище 60 °С заборонений, оскільки використання такої води може призвести до опіків споживачів. Зниження температури гарячої води до 50-45 °С практикується досить часто і пов'язане з економією палива на її нагрівання.

Впродовж доби вода використовується нерівномірно: наприклад ввечері витрати значно вищі ніж зранку [214]. Добовий графік типового водоспоживання зображено на рисунку 1.12.



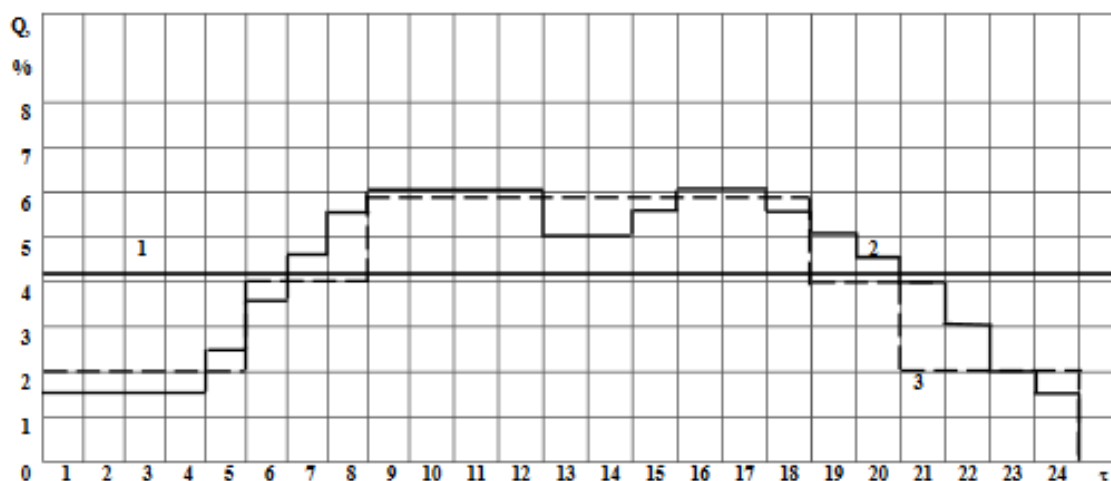


Рисунок 1.12 – Графік водоспоживання: 1 – режим роботи циркуляційного насоса; 2 – режим водоспоживання; 3 – режим роботи підвищуючого насоса.

Нерегулярність підживлення, температури, швидкості потоку та аерації створює умови розвитку корозійних процесів в системах гарячого водопостачання. Корозія є причиною руйнування трубопроводів та порушення їх цілісності. Продукти корозії можуть взаємодіяти з дезінфікуючими засобами у воді та призводити до утворення відкладень на внутрішній поверхні труб. Останні збільшують споживання енергії насосами. Продукти корозії підтримують ріст біоплівки та ведуть до утворення суспензії частинок заліза, які надають питній воді червоного, коричневого або жовтого кольору [70, 216, 217]. Antoun та співавт. [218] зазначив, що в деяких випадках погіршення якості води може становити загрозу для здоров'я кінцевих споживачів. Семенза та ін. [219] зазначив, що погіршення стану водоочисних споруд та системи розподілу створює значну загрозу для здоров'я кінцевих споживачів, які проживають у республіках колишнього Радянського Союзу.

В Україні для будівництва систем водопостачання основним конструктивним матеріалом є конструкційні сталі. Це обумовлено рядом їх переваг, як конструкційного матеріалу, а саме низькою ціною, опанованістю технологій монтажу та прокладання, наявністю широкого вибору типорозмірів та комплектуючих. Має місце також і доступність матеріалу, що склалось

історично при виході України на світовий ринок по виготовленню сталі. І не зважаючи на основний недолік — схильність до корозії у водному середовищі при взаємодії з киснем, металеві водопроводи продовжуватимуть експлуатуватись ще не один десяток років.

Для глобального уявлення про стан систем водопостачання нижче наведено дані експертного звіту про стан та якість питного водопостачання в Україні станом на 2016 рік (рис. 1.13). Сумарна протяжність водопровідних мереж становить 101437,8 км, з яких у аварійному стані — 35846,3 км або 35,3%. За 2016 рік було замінено та реконструйовано 729,1 км або 2 % від потреби. (Дані наведені без урахування Луганської та Донецької області). Середня аварійність систем становить 1,7 аварій на 1 км мережі [220].

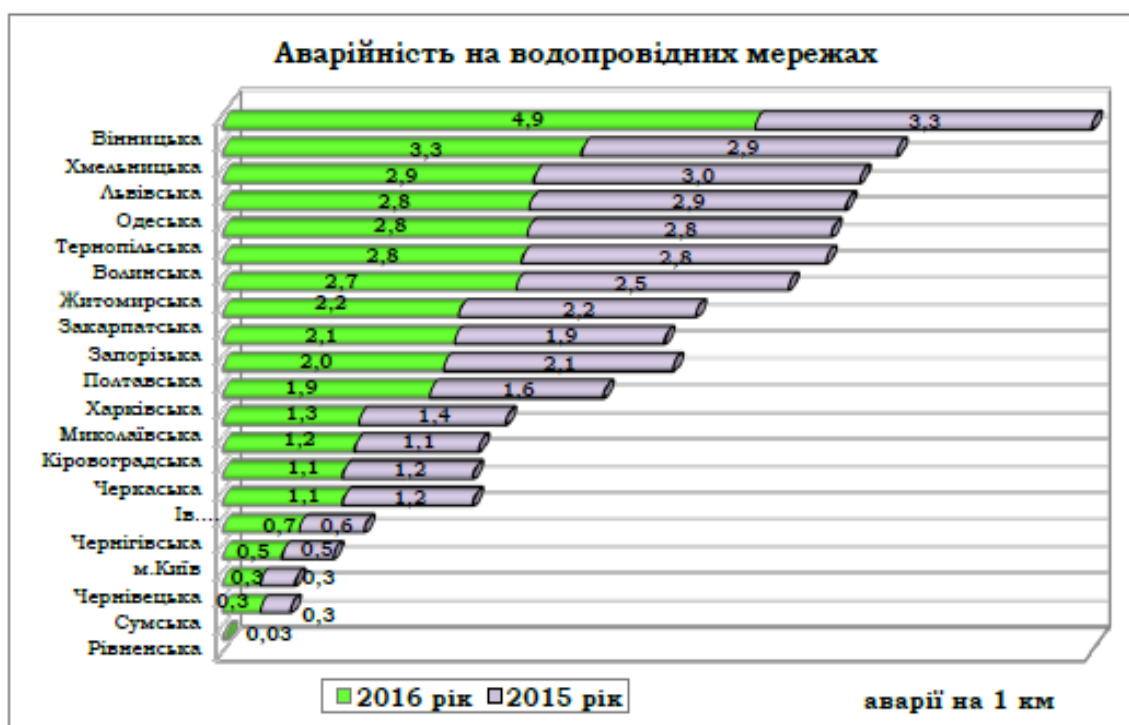


Рисунок 1.13 – Аварійність водопровідних мереж України [220].

Спостерігається тенденція щорічного зростання аварій водогінних мереж, оскільки більшість з них закладена ще в 70-80 роках минулого століття. Дані системи повністю вичерпали свій ресурс, який при нормальних умовах експлуатації становить 25 років.

Застарілі системи водопідготовки, відсутність коштів необхідних на оновлення та модернізацію системи призводять до постійного погіршення якості води. За аналізом 2016 року не відповідали санітарним нормам за санітарно-хімічними показниками 10,7 % проб і за санітарно-бактеріологічними показниками – 11,3 % [220].

Всі ці чинники викликають постійні аварії в роботі системи водопостачання, що призводить до перебоїв у подачі води й тепла споживачам та вимагають залучення коштів на їх ліквідацію. Також спостерігається погіршення стану здоров'я населення.

Неможливість оновлення системи й подовження її періоду експлуатації користуючись традиційними методами захисту висуває потребу у розробці підходу до експлуатації систем гарячого водопостачання, який забезпечить надійний захист від корозії, не впливатиме на санітарно-гігієнічний стан та буде впроваджений у системи без суттєвих технологічних змін та вкладень капіталу.

Ще з моменту першого виявлення та дослідження процесів корозії розроблялися методи по її пригніченню. Попередніми заходами при встановленні систем водопроводів є нанесення захисних покриттів на внутрішній поверхні. Перший — цинкування, в якому не передбачений захист зварних з'єднань та спостерігається руйнація при проведенні зварювання. Інший спосіб захисту – емалювання. Нанесення емалі вимагає значного розігрівання труб, що викликає зміну структури заліза й погіршення конструкційних якостей. При наявності непокритих емаллю зон спостерігатимуться активні корозійні процеси з подальшою руйнацією та аварією трубопроводу.

На сьогоднішній день активного розвитку зазнали неметалеві трубопроводи, які знайшли своє використання в країнах Європи, проте не зважаючи на рекомендації, відсоток неметалевих трубопроводів в Україні не великий. Історія впровадження неметалевих систем теж не завжди мала успіх. Гіпохлориди чи газоподібний хлор, що активно використовують для

дезінфекції та знезараження питної води, викликають руйнування матеріалу трубопроводу, реагуючи з екстрагованими органічними речовинами та утворюючи хлорорганічні сполуки. Розчинені органічні сполуки проявляють канцерогенні властивості й обмежуються санітарними нормами. Також на неметалевих трубопроводах спостерігається активне біообростання, пов'язане з наявністю поживного середовища в матеріалі трубопроводів.

Популярне також використання інгібіторів корозії на основі силікату натрію. Проте і цей підхід не позбавлений недоліків – допустимі концентрації (ГДК складає 40 мг/дм<sup>3</sup>) дають низьку ефективність захисту при короткому часовому проміжку [222]. Результату можна досягти лише при комплексному методі захисту, наприклад, разом з аерацією. Решта інгібіторів не набули поширення через ряд санітарних обмежень для питної води.

Загальноприйнятий підхід до захисту від корозії у системах водопостачання базується на здатності природної води утворювати фазовий шар на поверхні корозійного металу, що уповільнює або навіть запобігає подальшій корозії [223]. Було запропоновано кілька індексів для оцінки агресивності корозії води на основі складу води: індекс насиченості Ланжел'є, індекс Ризнара тощо [224-227].

Індекс Ланжел'є характеризує здатність води виділяти або розчиняти осади і являє собою різницю рН середовищ при насиченні карбонатом кальцію CaCO<sub>3</sub> та без нього. При розрахунку індексу враховуються константа дисоціації та розчинність карбонату кальцію та вугільної кислоти, концентрація іонів Ca<sup>2+</sup> та HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, загальні лужність та іонна сила води.

Індекс насичення Ланжел'є  $J_s$  визначається за рівнянням (1.19):

$$J_s = \text{pH} - \text{pH}_s, \quad (1.19)$$

де  $\text{pH}$  – значення рН води при даній температурі;

$\text{pH}_s$  – значення рН рівноважного насичення води карбонатом кальцію при даній температурі.

$$\text{pH}_s = f_1(t) + f_2(\text{Ca}^{2+}) - f_3(\text{Л}) + f_4(\text{П}), \quad (1.20)$$

де  $f_1(t)$  – функція температури води;

$f_2(\text{Ca}^{2+})$  – функція концентрації в воді катіонів кальцію;

$$f_2(\text{Ca}^{2+}) = \log [\text{Ca}^{2+}] \quad (1.21)$$

$f_3(\text{Л})$  – функція лужності води;

$$f_3(\text{Л}) = \log [\text{Л}] \quad (1.22)$$

$f_4(\text{П})$  – функція загального солемісту води;

$$f_4(\text{П}) = 2,5\sqrt{\mu}, \quad (1.23)$$

де  $\mu$  - іонна сила розчину.

Якщо  $J < 0$ , тобто  $\text{pH}_s > \text{pH}$ , то концентрація вуглекислого газу у воді перевищує рівноважну, така вода є агресивною до  $\text{CaCO}_3$  та здатна його розчиняти, формування карбонату кальцію неможливо.

Якщо  $J > 0$ ,  $\text{pH}_s < \text{pH}$ , то концентрація вуглекислого газу у воді менше рівноважної, і така вода здатна виділяти осад  $\text{CaCO}_3$ .

Якщо  $J = 0$ , тобто  $\text{pH}_s = \text{pH}$ , то концентрація вуглекислого газу у воді є рівноважною. Така вода стабільна по відношенню до карбонату кальцію, розчинення та осадження його не відбувається.

Додавання в систему гашеного вапна змінює  $\text{pH}$  середовища й зміщує рівновагу в сторону утворення  $\text{CO}_3^{2-}$ . В таких умовах на поверхні сталі утворюються захисні плівки карбонатів кальцію  $\text{CaCO}_3$ .

Використання даної технології регламентується сучасними нормативними документами та має використання в світовій практиці. Проте і

вона має ряд недоліків – проблеми при виборі необхідного рН середовища через неоднорідність в об'ємі та приповерхневому шарі; відсутність впливу на структуру утворених шарів, оскільки їх ступінь захисту різняться через різну кристалічну будову.

Перспективний підхід до зниження швидкості корозії трубопроводів з маловуглецевої сталі базується на використанні захисних властивостей поверхневих шарів, що утворюються на поверхні сталі під час роботи в корозійних середовищах. Фазовий шар складається з продуктів корозії сталі, а саме оксидів та оксигідроксидів заліза та карбонату кальцію [229, 230]. Склад і структура фазового шару визначатимуть його захисні можливості. Водночас структура та склад залежать від умов формування шару. Щоб сприяти утворенню фазового шару з достатніми блокуючими властивостями, слід збільшити твердість води та рН, а в аніонному складі води – карбонати [231].

Нерозчинні речовини, що утворюються на поверхні маловуглецевої сталі під час корозії, можуть діяти як бар'єр для подачі кисню до поверхні, тим самим зменшуючи швидкість корозії. Однак ефективність блокування бар'єрного шару залежить від його структури та умов формування. Високий вміст солей твердості призводить до прискорення утворення карбонатів на катодних ділянках і тим самим збільшує швидкість утворення бар'єрного шару [18]. Наявність іонів магнію змінює алотропну модифікацію карбонату кальцію з кристалів кальциту на арагоніт, які є більш компактними, тому карбонатний шар має меншу пористість [229]. Витрата води є ще одним вирішальним чинником, що впливає на властивості бар'єрного шару [230]. Низька швидкість потоку зменшує надходження кисню, проте утворення поверхневих шарів також гальмується, і корозія прогресує. Підвищення витрати води збільшує надходження кисню і кальцію, шар формується швидше, а швидкість корозії зменшується. Подальше зростання швидкості потоку може спричинити ерозію відкладень та збільшення швидкості корозії. Ці результати були отримані в умовах безперервного надходження кисню та солей твердості. Однак, у закритих системах циркуляції води, тобто в системах

водопостачання багатоквартирних будинків, подача води може змінюватися протягом дня, тому кисень і кальцій можуть виснажуватися. У цьому стані підтримка захисного поверхневого шару вже неможлива.

Для контролю корозії сталі у водорозподільній системі слід розуміти вплив витрати води на швидкість корозії сталевих труб. Збільшений потік забезпечує більшу кількість кисню для взаємодії з залізом на поверхні металевої труби. Крім того, більша швидкість потоку може зменшити товщину дифузійного шару розчиненого кисню та збільшити швидкість корозії відкритого матеріалу залізної труби [231, 232]. Лян та ін. [230] досліджували вплив витрати на корозію чавуну в повторно мінералізованій опрісненій морській воді. Виявлено, що швидкість корозії зростає з 4,72 до 9,17 тпру, коли число  $Re$  збільшується з 2 до 40. Однак, при дещо вищих витратах продукти корозії утворюють захисний шар на поверхні сталі, і втрати металу значно зменшуються [233]. Якщо швидкість потоку продовжувати збільшувати, вода може видалити захисний шар осаду з поверхні [234].

Таким чином, перспективним способом підвищення корозійної стійкості сталевих труб є утворення поверхневих шарів з достатніми блокуючими властивостями з природних компонентів корозійних середовищ. Дослідження впливу витрати на швидкість корозії м'якої сталі у певному типі водного середовища має велике значення для проектування систем гарячого водопостачання, стійких до корозії.

Крім загальної корозії, спричиненої переважно киснем, водопровідна мережа включає велику кількість з'єднань і поворотів труб. Коли потік проходить через ці елементи, швидкість води відхиляється від середнього значення в різних частинах переходу. Зміна швидкості потоку призводить до різного надходження кисню, що викликає утворення диференціальних аераційних гальванічних пар між частинами поверхні з різною швидкістю потоку [235, 236].

Аераційні пари (пари нерівномірної аерації), теорія яких розроблена Евансом, виникають на поверхні ряду металів, що кородують з кисневою

деполяризацією при дифузійному або дифузійно-кінетичному контролі в результаті того, що приток кисню до однієї частини поверхні металу більший, ніж до іншої. На більш аерованих ділянках металів локалізується протікання катодного процесу, на що вказує зміщення потенціалу металу в анодну сторону при збільшенні концентрації кисню в електроліті або полегшенні доставки кисню до поверхні металу перемішуванням електроліту.

В то й же час, на менш аерованих ділянках металів локалізується анодний процес, що призводить до посилення корозії цих ділянок. Аераційні пари часто виникають в умовах корозії в прісній і морській воді (корозія газгольдерів, зовнішньої металевої обшивки суден) і ґрунтової корозії металів. Роботою аераційних пар значною мірою зумовлені ефект посиленого руйнування по ватерлінії в зоні капілярного підняття електроліту при корозії в умовах неповного занурення металів в електроліт (поблизу межі між зануреною і не зануреною в електроліт частинами металу) і посилене корозійне руйнування металу в вузьких зазорах і щілинах (щілинна корозія) [237].

Локалізації корозії сприяє збільшення електропровідності розчину [238]. Так, у воді з малою мінералізацією внаслідок значного опору розчину відстань між анодними і катодними ділянками мала, тоді як зростання електропровідності призводить до збільшення відстані між цими ділянками поверхні.

Робота анодної області гальванічної пари прискорює розчинення металу і навіть призводить до наскрізного руйнування стінки труби за короткий час. Чанг досліджував утворення диференціальних аераційних пар у трубі, коли на внутрішній поверхні утворювався шар відкладень. Низька подача кисню під закритою частиною поверхні призвела до утворення анодної області, тоді як поверхня, що залишилася відносно чистою, виконувала функцію катода. У запропонованій моделі формування анодної та катодної областей не передбачалося з самого початку, але вони формувалися під час моделювання [239]. Пари диференціальної аерації також відомі для зовнішньої корозії у



грунті. Через низьку швидкість дифузії кисню в ґрунті, частина труби, яка знаходиться ближче до землі, стає катодною, а нижня частина – анодною і розчиняється швидше [240, 241].

Дослідження елементів диференціальної аерації ґрунтується на вимірюванні гальванічного струму принаймні між двома електродами. У роботі [242] автори виміряли гальванічний струм між двома парами електродів короткого замикання, розміщеними по обидві сторони конфузора. Швидкість потоку морської води змінювалася від 0,5 до 5 м/с при проходженні через конфузори, і електрод, розташований у нижній області швидкості потоку, став анодним. Виміряна густина струму між електродами досягла  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

В останні роки для дослідження локалізації корозії в поліметалічних системах [243, 244], під покриттями [245], у щілинах або під катодним захистом [246, 247] використовуються багатоелектродні методи. Робочі електроди або з'єднані багатоелектродні датчики (CMAS) складаються з набору електродів, залитих епоксидною смолою, і тільки одна сторона залишається відкритою для розчину. Кількість електродів коливається від 16 до 100, але не обмежується. Усі електроди з'єднані між собою цифровим амперметром нульового опору, що дозволяє вимірювати гальванічні струми, що проходять через кожен електрод окремо.

Застосування багатоелектродного масиву дозволило Наганумі дослідити розподіл струму в щілині [248]. Розподіл анодної та катодної областей відповідав надходженню кисню - катодні області знаходилися у верхній частині, а анодні – у нижній частині, де надходження кисню було обмеженим. Виявлено, що гальванічний струм нижчий для вузьких щілин.

Мультиелектрод був успішно застосований для вивчення локалізації корозійного процесу під катодним захистом [249, 250]. Було зіставлено розподіл анодних областей і встановлена сильна кореляція між вимірними струмами, що протікають через електроди, та результатами корозійних руйнувань *ex-situ*.

Для дослідження утворення гальванічних пар під крапелькою морської води на поверхні цинку був використаний ряд мікроелектродів. Локалізація анодної області була встановлена в центрі краплі, а катодна – навколо неї. Вимірювали миттєвий струм нижче 1  $\mu\text{A}$ , що перебігає через кожен провід, визначали загальний анодний і катодний струми. Застосування техніки багатоелектродних датчиків дозволило локалізувати анодні області на надзвичайно малій площі 0,25  $\text{mm}^2$ .

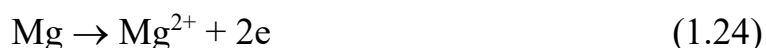
У нещодавній роботі повідомляється про дослідження корозії, спричиненої потоком, та ерозійної корозії за допомогою системи з багатоелектродними сітками [251]. Мультиелектрод складався з 100 окремих проводів площею 5,02  $\text{mm}^2$ , всі герметизовані полімером і з'єднані з мультиплексором. Електрод розміщували в комірці, бажану швидкість потоку підтримували за допомогою пропелерної мішалки. Застосування мультиелектрода дозволило встановити розподіл поверхні на анодній та катодній ділянках, а також значення струму, що протікає через кожен електрод. Було виявлено, що максимальний анодний струм перевищує 80  $\mu\text{A}$ , тоді як загальний анодний струм досяг 800  $\mu\text{A}$ .

Огляд літератури показує, що багатоелектродний підхід є перспективним для вивчення локалізації корозійних процесів, що дозволяє визначити локалізацію анодних областей та локальні значення струму. Однак, немає даних про роботу гальванічних елементів, які утворюються в металевих трубах через неоднорідність потоку. Дослідження розподілу гальванічного струму при різних витратах та розподілах потоку дозволить передбачити локалізацію анодних областей, встановити місцеву швидкість розчинення та спланувати заходи щодо запобігання корозії.

Як вже зазначалося вище, на сьогоднішній день найбільш поширеним методом захисту сталевих трубопроводів від внутрішньої корозії в системах ГВП є застосування труб із попередньо нанесеним протикорозійним покриттям. Для цього використовується гаряче цинкове покриття. Цинк використовується, оскільки він має низький електрохімічний потенціал і буде

діяти як анод при контакті зі сталлю. Також подібні електрохімічні властивості мають магній та алюміній [252]. Але ці метали не осідають як покриття всередині труби. Однак магній часто використовується як жертвенний анод для зовнішнього та внутрішнього захисту від корозії. Застосування електрохімічного захисту зменшує швидкість корозії металів, що захищаються, та сприяє підвищенню рН завдяки відновленню кисню на поверхні металу, що захищається. Застосування внутрішнього електрохімічного захисту з жертвним анодом відоме для резервуарів для води [253]. Також, катодний захист внутрішніх поверхонь труб використовується у високопровідних середовищах [254, 255].

Доволі новим методом є магнієвий захист внутрішньої поверхні трубопроводів. Суть даного методу полягає у електрохімічному розчиненні магнієвого анода у воді системи гарячого водопостачання. Даний метод реалізується шляхом монтажу в систему гарячого водопостачання електролізерних установок, в яких встановлюється магнієвий анод. Катодом слугує корпус установки. В результаті пропускання постійного електричного струму відбувається іонізація металічного магнію за реакцією:



На катоді відбувається електрохімічне відновлення розчиненого у воді кисню за реакцією (1.2). В результаті електролізу у воді збільшується концентрація іонів  $\text{Mg}^{2+}$ , збільшується рН, що веде до часткової нейтралізації вуглекислоти за реакцією (1.5) та часткового видалення розчиненого у воді кисню, реакція (1.2).

Найбільш відчутний вплив на корозію сталі від електрохімічного введення іонів магнію полягає у модифікації карбонатних осадів, що формуються на поверхні кородуючого металу із солей твердості за реакцією (1.6). Як встановлено в роботі [135], карбонат кальцію, що може утворюватися в кристалічній структурі кальциту або арагоніту, в присутності катіонів

магнію осаджується саме в формі арагоніту (рис. 1.14). Більш дрібний розмір кристалів карбонату кальцію в цій модифікації забезпечує надійне блокування поверхні від доступу кисню та зниження швидкості корозії металу. Протикорозійна ефективність карбонатних осадів, утворених при електрохімічному розчиненні іонів магнію, знижує швидкість корозії маловуглецевої сталі в 2-4 рази.

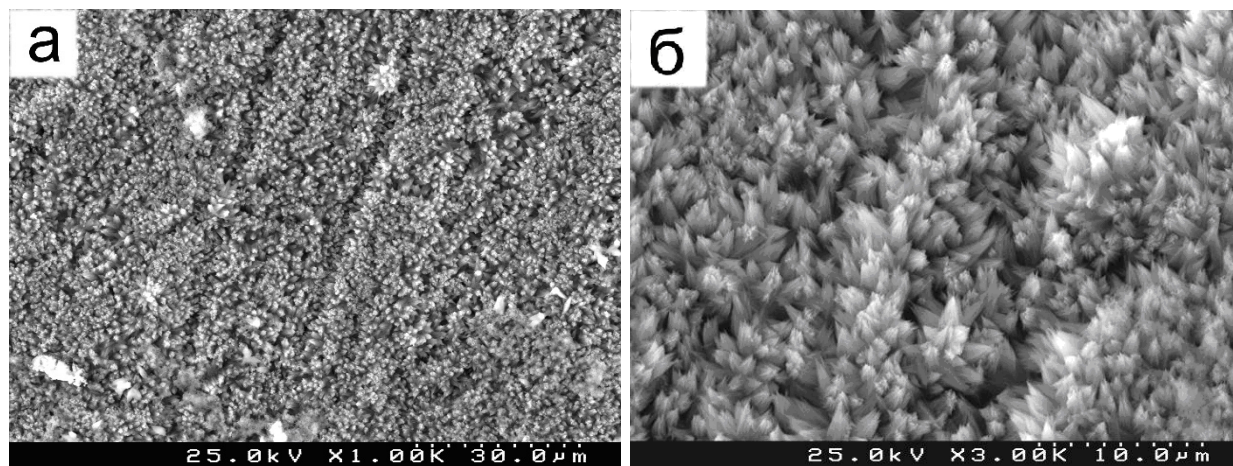


Рисунок 1.14 – SEM-знімки поверхні карбонатного відкладення, сформованого на поверхні маловуглецевої сталі під час витримки у водогінній воді в умовах анодного розчинення магнію при різних збільшеннях [135].

Практично магнієвий метод захисту реалізується в електролізерних установках, що встановлюються в індивідуальних теплових пунктах після теплообмінника. Відомі установки типу «Деоксиген» (ТОВ «Вікорт»), «ЩИТ» (МПП «Гера-антикор») та інші. Фото установок наведені на рисунку 1.15. Звичайно установка містить сталевий резервуар з вхідним і вихідним патрубками. В резервуарі встановлюється магнієвий анод, електрично ізольований від корпусу. Позитивний полюс джерела струму під'єднується до магнієвого електрода, а негативний – до корпусу установки.

Струм розчинення магнієвого анода обирається в залежності від витрати води через установку (0,5-30 м<sup>3</sup>/год) і звичайно встановлюється в межах

0,1-2 А. Низька сила струму розчинення магнію не забезпечує достатнє насичення води іонами  $Mg^{2+}$ . В той же час, висока сила струму при низькій витраті води є причиною заламування установки через накопичення продуктів розчинення в електролізері.



а)

б)

Рисунок 1.15 – установки для захисту трубопроводів від внутрішньої корозії:

а) – електролізерна установка «Деоксиген»; б) – установка магнієвого захисту «ЩИТ»

Для контрольованого розчинення магнію в установках типу «ЩИТ» встановлені датчики швидкості потоку та швидкості корозії. Показання датчиків впливають на струм розчинення анода. За відсутності потоку води або при досягненні середнього рівня швидкості корозії 0,05 мм/рік струм розчинення вимикається.

Експлуатація установок магнієвого захисту показала ефективність їх роботи для зниження швидкості корозії сталевих трубопроводів, але залишаються питання контролю за роботою установок. Існуючі установки

працюють в автоматичному та напівавтоматичному режимах, підтримуючи або заданий струм розчинення, або регулюють струм в залежності від фактичних показників швидкості потоку і корозії. В той же час існує необхідність контролю за ефективністю роботи установок впродовж певного періоду часу, а для цього необхідна система збору та зберігання даних результатів вимірювання для їх подальшого аналізу.

Промислові випробування установок магнієвого захисту трубопроводів від внутрішньої корозії проводили у м. Кременчуці на державному комунальному підприємстві “Кременчуктеплокомуненерго” [256]. У всіх 45 центральних теплових пунктах (ЦТП) міста було змонтовано 87 установок ЩИТ-2 на прямих лініях подачі гарячої води. Контрольні датчики швидкості корозії встановлені на циркуляційних зворотних трубопроводах. Кількість установок для кожного ЦТП розраховувались в залежності від витрат води та сумарної площі внутрішньої поверхні трубопроводів. Аналіз графічних залежностей показав, що через півроку після впровадження магнієвого захисту для більшості ЦТП значення швидкості корозії зменшились до 0,1 і нижче мм/рік, в той час, як на об’єктах без захисту корозія трималась на рівні 0,3 – 0,4 мм/рік. Типові криві приведені на рисунку 1.16.

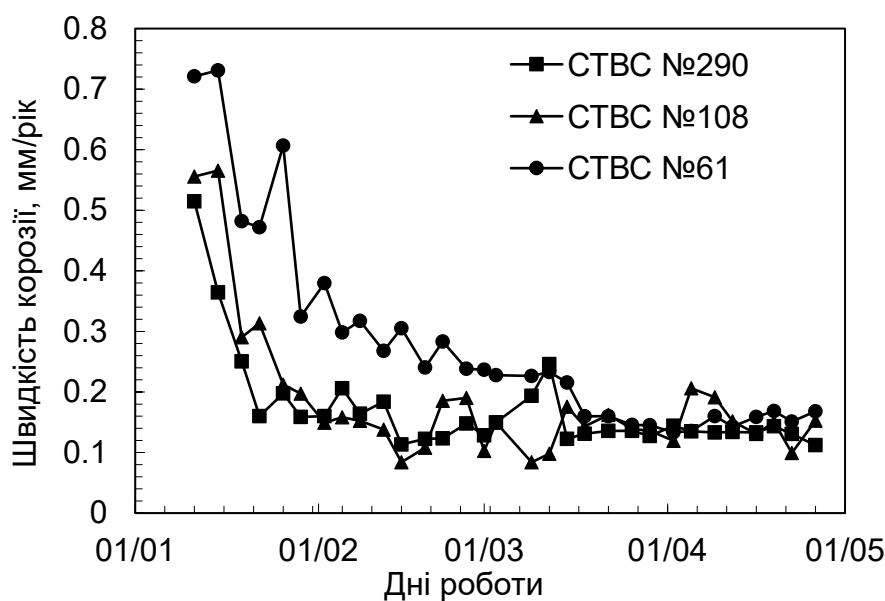


Рисунок 1.16 – Типові криві зміни швидкості корозії з часом при застосуванні магнієвого захисту для різних СТВС “Кременчуктеплокомуненерго” [256].

### **1.5 Постановка завдання на дослідження та розробку**

Розгляд літературних даних щодо будови, роботи та способів захисту трубопроводних мереж і обладнання житлово-комунальної інфраструктури від накипу та корозії дозволяє виділити основні проблеми, що призводять до погіршення стану цих систем та можуть стати причиною аварійних ситуацій. Серед таких проблем – внутрішня корозія теплових мереж внаслідок потрапляння в систему корозійно агресивних газів – кисню та діоксиду вуглецю. Ці гази можуть потрапляти до теплових мереж при понаднормовому підживленні, коли об'єм підживлення перевищує продуктивність деаератора, або внаслідок пошкодження теплообмінників систем гарячого водопостачання.

Наступною проблемою теплових мереж, що тісно пов'язана із попередньою, є потрапляння у систему солей твердості. Ці солі здатні осаджуватись на внутрішній поверхні труб утворюючи захисний шар, але їх осадження на поверхнях нагріву веде до погіршення теплопередачі, локального перегрів теплообмінної поверхні та розвитку корозійних процесів під шаром осаду. Джерелом таких солей твердості, як і для корозійно агресивних газів, є пошкодженні теплообмінники систем гарячого водопостачання.

Традиційні підходи до корозійного контролю у теплових мережах не дозволяють оперативно та ефективно вживати протикорозійні заходи. Кисень, що потрапляє до теплової мережі, одразу викликає внутрішню корозію трубопроводів. Однак вміст розчиненого кисню у воді контролюють лише декілька раз на добу, а тому одразу зафіксувати зростання кількості кисню у воді неможливо. Традиційний ваговий метод визначення швидкості корозії за зміною маси індикаторних пластин дозволяє лише констатувати величину швидкості корозії за певний проміжок часу (1 рік) без можливості впливу на неї впродовж роботи системи теплопостачання.

Потрапляння кисню в теплову мережу викликане корозійним руйнуванням теплообмінників в теплових пунктах. Теплообмінні пластини виготовляють із тонких листів корозійностійких марок сталі типу AISI 304 або 316, і за високої концентрації хлоридів вони вразливі до пітингу. Також

теплообмінники систем гарячого водопостачання знижують свою ефективність при осадженні на пластинах шару накипу.

В системах гарячого водопостачання через нерівномірність водорозбору в часі доби а також в трубах різних діаметрів, великої кількості розгалужень створюються умови для розвитку корозійних процесів, зокрема з диференційною аерацією. Ці процеси ведуть до погіршення якості води (поява кольору, смаку, запаху) та прискореному корозійному зношуванню труб. Останнє веде до виникнення аварій, затоплення, перебоїв у гарячому водопостачанні.

Альтернативою традиційним методам водопідготовки в теплових мережах може стати застосування реагентів. В такому підході якість води, що подається на підживлення, не має принципового значення, оскільки реагенти запобігають як осадженню накипу на поверхнях нагріву, так і розвитку корозійних процесів. Джерелом екологічно-безпечних, ефективних та доступних інгібіторів корозії та утворення накипу для теплових мереж можуть стати відходи агро-промислового комплексу та харчової промисловості. Тому необхідно провести дослідження та визначити протикорозійну та протинакипну ефективність екстрактів рослинної сировини для їх застосування у теплових мережах.

Наступною задачею є налагодження корозійного моніторингу в режимі реального часу, який дозволить визначати миттєву швидкість корозії для контролю ефективності протикорозійних реагентів. Таку систему можливо створити на основі методу поляризаційного опору, проте застосування даного методу має обмеження в умовах утворення електрохімічно активних продуктів корозії. Тому слід 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.

Слід провести випробування реагентної водопідготовки з використанням засобів корозійного контролю в реальній тепловій мережі та



з'ясувати її ефективність в реальних умовах, а також особливості переведення водно-хімічного режиму з традиційного на реагентний.

Для підвищення стійкості пластинчатих теплообмінних апаратів до пітингової корозії слід дослідити вплив ультразвукової вібрації. Зокрема встановити ефективність вібрації, механізм пригнічення пітингу при ультразвуковій вібрації, радіус поширення вібрації. Оскільки ультразвук є відомим методом для боротьби з накипоутворенням в теплообмінному обладнанні, доцільно провести випробування і протинакипної ефективності ультразвуку в умовах роботи пластинчатого теплообміннику в залежності від потужності ультразвуку.

Для вирішення проблем корозії в внутрішньобудинкових мереж, де застосування реагентів обмежено санітарними нормами, раціональним буде використання захисних властивостей осадів, що самочинно формуються на внутрішній поверхні труб. Для цього слід встановити вплив швидкості потоку та підживлення системи гарячого водопостачання на формування та захисні властивості природних осадів. З метою запобігання утворенню пар диференційної аерації, що будуть сприяти розвитку локальних корозійних пошкоджень, слід дослідити вплив розподілу потоків та швидкості руху води на роботу аераційних пар та визначити найбільш безпечні режими роботи.

Оскільки для протикорозійного захисту в системах гарячого водопостачання набув поширення магнієвий метод захисту, доцільно визначити можливості цього методу як катодного захисту так і для модифікації карбонатних осадів, що формуються на катодних ділянках кородуючого металу. Не менш важливим є нормативне забезпечення розроблюваних технологій корозійнобезпечної експлуатації. Складні інженерні системи, такі як теплові мережі, теплові пункти або внутрішньобудинкові мережі будуються та експлуатуються лише згідно затверджених норм і правил. А тому для успішного впровадження розроблених підходів слід їх затвердити законодавчо, ввівши їх в чинні нормативні документи що регламентують будівництво та експлуатацію таких систем.

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1 Матеріали та реактиви

Для проведення досліджень були використані сталеві зразки із маловуглецевих сталей, що є найбільш поширеними при будівництві та проведенні ремонтних робіт у мережах тепловодопостачання. Зокрема використовували зразки з маловуглецевої сталі Ст3. Склад сталі наступний: 0,20% С, 0,43% Мп, 0,23% Si, 0,016% S та 0,02% Р. Електроди циліндричної форми застосовували для вимірювань потенціалу та поляризаційного опору. Такі електроди мали діаметр 6 мм та довжину 30 мм, площа поверхні 6 см<sup>2</sup>. Пара таких електродів утворювала двохелектродний датчик поляризаційного опору. Зразки у формі диска використовувалися для аналізу продуктів корозії та визначення швидкості корозії ваговим методом. Розміри дисків: діаметр 36 мм, товщина 2 мм, площа поверхні 20 см<sup>2</sup>. Всі електроди перед дослідом шліфували наждаковим папером SiC марки Р400, промивали проточною і дистильованою водою, висушували фільтрувальним папером і зважували. Після підготовки зразки поміщалися в ексикатор до проведення досліджень.

Корозійні та електрохімічні дослідження проводили у водопровідній воді. Склад води для досліджень наведений в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад води для досліджень

Параметр		Од. вимірювання	Значення
рН			7,8–8,0
Розчинений кисень		ммоль/дм <sup>3</sup>	0,19
Загальна твердість	$T_3$	ммоль/дм <sup>3</sup>	3,9–4,2
Загальна лужність	$L_3$	ммоль/дм <sup>3</sup>	3,9–4,1
Кальцій	$Ca^{2+}$	ммоль/дм <sup>3</sup>	3,0–3,1
Магній	$Mg^{2+}$	ммоль/дм <sup>3</sup>	0,9–1,1
Хлориди	$Cl^-$	ммоль/дм <sup>3</sup>	0,5–0,7
Сульфати	$SO_4^{2-}$	ммоль/дм <sup>3</sup>	0,31–0,36
Гідрокарбонати	$HCO_3^-$	ммоль/дм <sup>3</sup>	3,2–3,5
Загальний солевміст	ЗС	мг/дм <sup>3</sup>	240–260

Для корозійних та електрохімічних досліджень нержавіючих сталей використовували зразки розміром 20×200 мм, які вирізали з листової сталі або безпосередньо з пластин теплообмінника товщиною 0,4 мм. Елементний склад сталей наведений у таблиці 2.2. Поверхню зразків знежирювали органічним розчинником, промивали у водогінній та дистильованій воді, висушували фільтрувальним папером.

Таблиця 2.2 – Елементний склад досліджуваних нержавіючих сталей

Елемент	% мас		
	AISI 430	AISI 304	AISI 316
C	0,08	0,07	0,08
Cr	15,9	17,5	16,1
Ni	0,13	8,01	10,8
Mn	0,34	2,01	1,08
Mo	–	–	2,15
Si	0,25	1,02	0,28
S	0,018	0,03	0,02
P	0,033	0,05	0,04
Fe	Решта	Решта	Решта

Електрохімічні дослідження проводили в розчинах NaCl та NaHCO<sub>3</sub> з концентрацією 0,15-35 г/л.

## **2.2 Методи корозійних і електрохімічних випробувань**

### **2.2.1 Метод масометрії**

Визначення швидкості корозії методом масометрії засноване на визначенні зміни маси металевого зразка відомої площі за відомий час витримки в корозійному середовищі. Застосування методу припускає перебіг корозійного процесу на всій площі поверхні зразка.

Досліджувані зразки зачищали, знежирювали, зважували на аналітичних вагах з точністю 0,0002 г та встановлювали в лабораторну установку, де проводились випробування на потрібний час. По закінченню терміну експозиції зразки вилучали з установки. Пухкі продукти корозії механічно видаляли м'якою гумою. Щільні, міцно зчеплені з поверхнею металу продукти корозії видаляли обробкою зразків у кислому розчині, що містив 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 5 г/дм<sup>3</sup> тіосечовини. Після цього зразки промивали дистильованою водою, сушили в потоці теплого повітря і зважували повторно. Зміна маси електродів за час експозиції використовувалася для визначення швидкості їх корозії.

### **2.2.2 Метод хронопотенціометрії**

Метод хронопотенціометрії заснований на реєстрації потенціалу досліджуваного металу в певному середовищі в часі. Зміни корозійного потенціалу дозволяють отримати інформацію про стан поверхні металу (активна чи пасивна) та природу деполяризації (киснева чи воднева).

Значення корозійного потенціалу вимірювали на сталевих зразках під час їх експозиції в корозійному середовищі в ході корозійних випробувань. Значення корозійного потенціалу електроду реєстрували впродовж періоду експозиції відносно насиченого хлорид-срібного електроду ( $E = 0,2 \text{ В/НВЕ}$ ) за допомогою цифрового вольтметра UNI-T UT61В з високим внутрішнім опором.

### **2.2.3 Метод поляризаційного опору**

Метод поляризаційного опору заснований на визначенні опору поляризації металевого електрода (відношення зміни потенціалу до прикладеного струму) за умови, що величина поляризації не перевищує 10-15 мВ. За цієї умови зберігається лінійна залежність між величиною поляризації та силою струму.

Метод поляризаційного опору застосовувався для вивчення залежності швидкості корозії від часу. Швидкість корозії визначали на двохелектродних

датчиках з електродами зі сталі Ст20. Значення поляризаційного опору для кожного датчика вимірювали автоматично кожні 15 хв. у гальваностатичному режимі використовуючи систему автоматизованого корозійного моніторингу САКМ-1 або інші корозметри, що є аналогами індикатору поляризаційного опору Р5126, використання якого передбачене ДСТУ 9.514-99.

Поляризаційний опір визначали як відношення поляризації датчика до сили поляризуючого струму. Густина струму поляризації становила  $i = 5 \text{ мкА/см}^2$ . Для отримання швидкості корозії в мм/рік виміряні значення поляризаційного опору перераховували у швидкість корозії використовуючи традиційне значення константи  $B$  в рівнянні Стерна-Гірі – 26,1 мВ. Це значення  $B$  зазвичай використовується для розрахунків швидкості корозії сталі в нейтральних водних розчинах. Дані швидкості корозії, отримані на трьох датчиках корозії, усереднювалися.

#### **2.2.4 Метод поляризаційних кривих**

Метод поляризаційних кривих дозволяє визначити кінетику електрохімічних процесів на електроді за залежністю густини струму від прикладеного потенціалу. Цей метод застосовували для досліджень процесів корозії та окремо анодних і катодних процесів досліджуваного матеріалу.

Поляризаційні криві знімали на сталі у водопровідній воді після занурення, а також через 24 та 48 год експозиції. Для зняття кривих використовували звичайну триелектродну комірку, де робочим електродом виступав досліджуваний зразок сталі у формі пластини або циліндра. В якості електроду порівняння виступав насичений хлорид срібний електрод, а в якості допоміжного електроду використовували платинову пластину площею  $8 \text{ см}^2$ . Для поляризації сталі використовували потенціостати ПІ-50-1.1 з реєстрацією даних на комп'ютері або сучасний мікропроцесорний потенціостат PGStat-500N. Швидкість сканування потенціалу, яка застосовувалася у дослідженнях була в межах 0,5-2 мВ/с; проводили анодну та катодну поляризацію в діапазоні

$\pm 300$  мВ від потенціалу корозії. Поляризаційні криві в кожних умовах знімали тричі для забезпечення збіжності результатів.

При знятті поляризаційних кривих на корозійностійких марках сталей для видалення з поверхні металу пасивної плівки перед кожним експериментом досліджуваний зразок витримували за потенціалу  $-1,2$  В/НВЕ впродовж 3 хвилин, одразу після цього починали поляризаційні дослідження.

### 2.2.5 Електрохімічне визначення стійкості до пітингової корозії

Дослідження пітингової корозії сталей потребує застосування спеціальних електрохімічних методів. Метод потенціодинамічної поляризації був використаний для визначення потенціалу пітингу  $E_{\text{pit}}$  та потенціалу репасивації  $E_{\text{rep}}$ . Поляризація сталі починалася від стаціонарного потенціалу в анодному напрямку зі швидкістю сканування  $0,2$  мВ/с. Утворення пітингів призводить до різкого зростання анодного струму, і коли значення струму досягало  $100$  мкА/см<sup>2</sup>, напрямок поляризації був змінений на зворотній. Потенціал пітингу  $E_{\text{pit}}$  визначався як потенціал за якого спостерігалось стрімке зростання струму. Потенціал репасивації  $E_{\text{rep}}$  визначався як потенціал зворотного (катодного) ходу кривої як потенціал, за якого струм зворотного ходу ставав меншим, ніж струм прямого ходу. Випробування на стійкість до пітингової корозії повторювали 5 разів для забезпечення збіжності даних.

Після визначення потенціалу пітингу  $E_{\text{pit}}$  застосовували метод потенціостатичної поляризації для визначення густини анодного струму при певних значеннях прикладеного потенціалу. Поляризація починалася від стаціонарного потенціалу сталі і тривала до досягнення потенціалу  $+0,3$  В/ХСЕ зі швидкістю сканування  $0,2$  мВ/с. При потенціалі  $0,3$  В/ХСЕ розгортку потенціалу було зупинено і цей потенціал підтримували постійним протягом 1 години в ході якої реєстрували анодний струм. Значення потенціалу у потенціостатичних випробуваннях  $0,3$  В/ХСЕ було вибрано в області стабільного пітингу.

Також пітингову корозію досліджували методом гальваностатичної поляризації. В цьому разі отримували залежність потенціалу електрода від часу при пропусканні через електрод струму постійної густини. Досліджуваний зразок занурювали в розчин і витримували до встановлення стаціонарного потенціалу. Після цього, впродовж 1800 с через зразок пропускали струм густиною  $30 \text{ мкА/см}^2$  і реєстрували залежність потенціалу від часу. Кожні наступні 1800 с густина струму збільшувалася на  $30 \text{ мкА/см}^2$ , складаючи 60, 90 і, нарешті,  $120 \text{ мкА/см}^2$ . Значення густини струму для гальваностатичної поляризації були обрані в тому діапазоні, де на сталі виникають стабільні пітинги згідно з результатами потенціодинамічних випробувань.

Результати електрохімічних методів порівнювали з даними зміни маси зразків в ході випробувань. Втрату маси після потенціостатичної поляризації визначали з точністю до  $0,0001 \text{ г}$  та порівнювали з кількістю електрики, що проходила через комірку під час поляризації.

Після потенціостатичної та гальваностатичної поляризації за допомогою оптичного мікроскопа оглядали робочу область поверхні сталі для оптичного аналізу утворених пітингів. Глибину пітингів вимірювали за допомогою методу подвійного фокусування, коли зображення фокусується на верхній частині поверхні та на дні пітингу. Різниця у фокусній відстані відповідає глибині пітину.

## **2.3 Методи аналізу морфології, структури та складу**

### **2.3.1 Растрова електронна мікроскопія**

Для дослідження морфології поверхні після корозійних випробувань, а також після формування накипного осаду поверхню досліджували методом скануючої або растрової електронної мікроскопії. Метод базується на опроміненні поверхні зразка потоком електронів та подальшому аналізі енергії відбитих та вторинних електронів. Такий метод аналізу дозволяє проводити

дослідження на мікро рівні, зі збільшенням до 2500 тисяч разів, а також визначати елементний склад досліджуваних областей поверхні.

Морфологію поверхні вивчали за допомогою мікроскопа SEM-106I Selmi (Україна), що працював при напрузі 20 кВ. Для цього зразки після випробувань вилучали з установки, промивали, висушували і відправляли на аналіз.

### **2.3.2. Рентгеноструктурний аналіз продуктів корозії**

Для встановлення фазового складу осадів на поверхні сталі використовували метод порошкової рентгенівської дифракції. В даному методі зразок осаду, подрібнений у порошок, опромінюється рентгенівськими променями під різними кутами. Внаслідок дифракції рентгенівських променів на кристалічній ґратці на детекторі з'являється дифракційна картина, що відповідає певним речовинам. Співставлення отриманих дифрактограм із дифрактограмами відомих речовин дозволяє проводити їх ідентифікацію.

Рентгеноструктурний аналіз (XRD) осадів проводили за допомогою порошкового рентгенівського дифрактометрів Shimadzu LabX XRD 6000 та Rigaku Ultima-IV з випромінюванням  $\text{Cu K}\alpha$  (30 кВ і 30 мА). Повні рентгенівські дифракційні карти були записані для кутів сканування ( $2\theta$ ) від 5 до 90° з кроком розміром 0,1°. Окремі кристалічні фази були ідентифіковані використовуючи базу даних ICDD-PDF.

### **2.3.3. Інфрачервона спектроскопія**

Для аналізу складу речовин, що осаджуються на поверхні металу, використовували метод інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є (FT-IR). В даному методі вимірюється кількість світла, що поглинається зразком на кожній довжині хвилі. Інфрачервона спектроскопія базується на тому, що молекули поглинають світло на частотах, характерних для їх структури. Ці поглинання відбуваються на резонансних частотах, тобто частота поглиненого випромінювання відповідає частоті коливань.



FT-IR-спектроскопію застосовували для визначення основних груп екстрактів рослинної сировини та сформованих поверхневих шарів. Осад з поверхні металу зішкребали скальпелем і відправляли на аналіз. Спектри FT-IR знімали на спектрометрах Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR, Perkin-Elmer 1600 FT-IR, Bruker Tensor 27 FTIR (спектральна роздільна здатність  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ ) з використанням таблеток KBr. Спектри знімали в діапазоні  $450\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ .

#### **2.4 Отримання та аналіз екстрактів рослинної сировини**

Для досліджень протикорозійних та протинакипних властивостей рослинних екстрактів було використано 3 типи відходів переробки рослинної сировини: шрот рапсу, макуху редьки та жом цукрового буряку. Екстракт вказаних сортів сировини готували мацерацією протягом 24 годин у етанолі. Порошок сировини та етанол змішували у ваговому співвідношенні 1:10. Отриману суміш фільтрували за допомогою фільтрувального паперу для видалення твердого вмісту. Екстракти до випробування зберігали при температурі  $+8 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Хімічний склад екстрактів аналізували методом ГХ-МС (газова хроматографія з селективним мас детектором). Газовий хроматограф Shimadzu (модель GC 17A), оснащений полум'яним іонізаційним детектором (FID), мав такі параметри: капілярна колонка з діоксидом кремнію (CBP-5) (довжина, 25 м; внутрішній діаметр, 0,25 мм; товщина плівки, 0,22 мкм), температура джерела іонів  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ . ГХ-МС працював в режимі електронної іонізації (EI) при 70 eV. Температуру в камері програмували наступним чином: початкова температура  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  підтримувалася протягом 2 хв, а потім підвищувалася до  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  зі швидкістю  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$  і витримувалася протягом 5 хв. Потім температуру підвищували до  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  зі швидкістю  $25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$  (протягом 15 хв). Інші робочі умови включали: газ-носіє, He (99,99%), тиск на вході 76 кПа, з лінійною швидкістю 20 см/с; температура форсунки  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ; температура детектора  $310 \text{ }^\circ\text{C}$ ; співвідношення розділення 1:25. Відносний вміст хімічних компонентів екстракту знаходили за допомогою методу внутрішньої

нормалізації площ піків без корекції коефіцієнтів чутливості. Відсоток кожної сполуки визначали на основі площі її піку та суми площ усіх піків, виявлених у загальному іонному струмі. Ідентифікацію та кількісну оцінку компонентів проводили за допомогою комерційно доступних баз даних, використовувались: Nist 05 (Національний інститут стандартів і технологій, США) та Mass Finder3 (Науковий консалтинг, Німеччина).

## 2.5 Спеціальні методи досліджень та обладнання

### 2.5.1 Хроноамперометричний аналіз антискалантів

В лабораторних дослідженнях процесів накипоутворення на поверхні сталі важко підібрати метод, який би найкращим чином передавав всі особливості процесу в реальному обладнанні. Об'ємні методи досліджень (за зміною концентрації солей твердості) не дозволяють визначити вплив накипу на корозію, а методи термічної кристалізації тривалі. Поширення набув електрохімічний метод хроноамперометрії – це швидкий та зручний підхід до вивчення процесів накипоутворення. В цьому методі робочий електрод зі сталі поляризується при постійному негативному потенціалі  $-1,1$  В/ХСЕ впродовж 3 годин. При цьому потенціалі розчинений у воді кисень відновлюється до іонів  $\text{OH}^-$ , викликаючи підлогування приелектродного шару. Карбонатна рівновага зсувається в бік утворення іонів карбонату, і карбонат кальцію осаджується на поверхні електрода. Зменшення струму свідчить про утворення накипу на поверхні електрода. В той же час незмінне значення струму означає, що накип не осаджується. Крім того, залежність струму від часу дає інформацію про тривалість процесу накипоутворення  $t_s$  (теоретичне значення часу, необхідне для повного покриття поверхні електрода) та пористість накипу  $SP$ :

$$SP = \frac{I_{\min}}{I_0} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

де  $I_{\min}$  – досягнуте значення струму за 3 години дослідження, мА;  
 $I_0$  – початкове значення струму, мА.

Випробування методом хроноамперометрії проводили в триелектродній електрохімічній комірці об'ємом 1 л. Робочим електродом був циліндричний зразок зі сталі Ст20 (діаметром 6 мм і довжиною 30 мм), що обертався зі швидкістю 500 об/хв. Поверхню електрода готували шліфуванням наждачним папером марки Р600, знежирювали і травили в розчині 200 г/л НСІ перед випробуванням. Допоміжним електродом була платинова сітка, електродом порівняння – насичений хлорид срібний електрод. Дослідження проводили у водопровідній воді з додаванням реагентів, під час випробування підтримували температуру  $25\pm 0,5$  °С. Масу осадженого карбонату кальцію визначали зважуванням робочого електрода до та після осадження з точністю 0,0001 г.

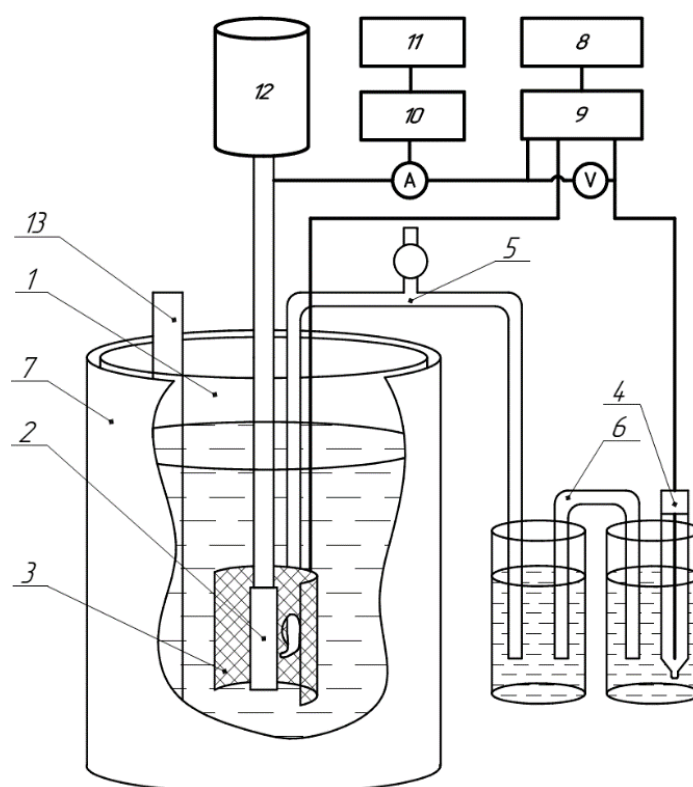


Рисунок 2.1 – Установа для дослідження процесів накипоутворення методом хроноамперометрії: 1 – стакан об'ємом 1 л, 2 – робочий електрод (циліндр зі сталі Ст20), 3 – допоміжний електрод (платинова сітка), 4 – електрод порівняння (насичений хлорид срібний електрод), 5 – капіляр Лугіна, 6 – сольовий місток, 7 – теплоізоляція, 8 – джерело постійного струму, 9 – потенціостат, 10 – аналогово-цифровий перетворювач сигналу, 11 – комп'ютер, 12 – електродвигун, 13 – регульований водонагрівач.

### 2.5.2 Визначення протинакипних та протикорозійних властивостей реагентів при термічній кристалізації

Для дослідження протинакипних та протикорозійних властивостей екстрактів рослинної сировини в умовах термічної кристалізації солей твердості були проведені спеціальні дослідження. В ході цих досліджень накип осаджувався на сталевій поверхні нагріву, яка одночасно виконувала роль датчика корозії. Схема установки наведена на рисунку 2.2.

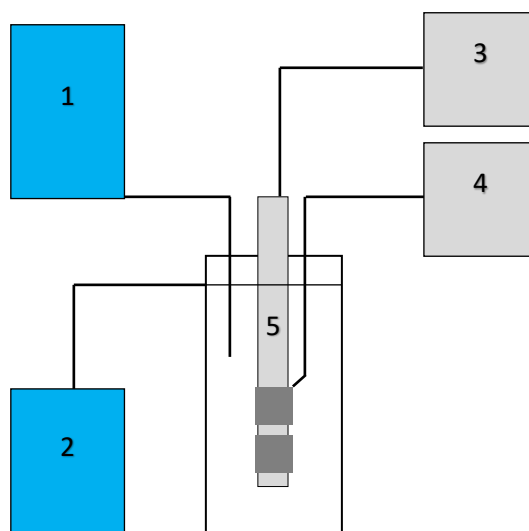


Рисунок 2.2 – Установка для термічного осадження накипу: 1 – ємність зі свіжим розчином; 2 – ємність з відпрацьованим розчином; 3 – трансформатор для нагріву спіралі; 4 – корозиметр для визначення швидкості корозії методом поляризаційного опору; 5 – електрод для осадження накипу.

Досліджували кристалізацію карбонату кальцію в умовах кипіння води. Умови для осадження накипу створювалися за рахунок нагріву зсередини сталевих кілець, розміщених на поверхні скляної трубки 5. Всередині трубки була розміщена ніхромова спіраль, підключена до електричного трансформатора 3. Електрична потужність спіралі становила 70 Вт. Трубка зі сталевими кільцями розміщувалася всередині скляної ємності, наповненої водопровідною водою з додаванням реагентів. Склянку накривали зверху, щоб запобігти випаровуванню розчину. Заміна води на свіжу забезпечувалася

неперервною подачею води з ємності 1 через крапельницю зі швидкістю 100 мл/год. Надлишок відпрацьованого розчину видалявся через перелив у ємність 2. Швидкість осадження накипу визначали за зміною маси електроду кожні 20 годин кипіння.

В іншій серії дослідів накип осаджувався при температурі кипіння води на сталевій поверхні через яку тепловий потік не проходив. Воду кип'ятили у ємності об'ємом 0,65 дм<sup>3</sup> за барботування аргонном впродовж 5 годин та підживлювали свіжою водою в кількості 0,1 дм<sup>3</sup>/год. Загальна тривалість випробувань становила від 40 до 120 годин.

В ємності встановлювали три пари сталевих зразків, кожна утворювала двохелектродну комірку для визначення швидкості корозії методом поляризаційного опору. Періодично металеві зразки виймали з ємності, висушували та зважували. Після цього їх повертали в ємність і продовжували осадження накипу. Вплив продуктів корозії на зміну маси зразків не враховували, оскільки приріст маси накипу значно перевищує масу продуктів корозії. Швидкість накипоутворення визначали як кут нахилу залежності питомої маси осаду від часу.

Під час досліджень впливу ультразвуку використовували такий режим опромінення: ультразвукова частота коливань 28 кГц, споживана потужність випромінювача 1,7 Вт, інтенсивність коливань вільного кінця випромінювача 0,06 Вт/см<sup>2</sup>.

Швидкість корозії сталі в умовах термічної кристалізації карбонату кальцію визначали методом поляризаційного опору. Сталеві зразки попарно під'єднувались до корозиметра і утворювали двохелектродний датчик корозії. Поляризаційний опір вимірювали кожні 15 хвилин у гальваностатичному режимі за густини струму поляризації 5 мкА/см<sup>2</sup>.

Здатність рослинних екстрактів утворювати водорозчинні комплекси з катіонами твердості перевіряли титриметрично. Для цього твердість води визначали до і після одного дня досліду. До проб розчину додавали аміачний буфер (рН 10,1), індикатор і титрували 0,1 Н розчином ЕДТА. Ефективність

інгібування накипу  $\eta$  за рахунок утворення комплексів визначали за рівнянням (2.2):

$$\eta = \frac{\rho_2 - \rho_0}{\rho_1 - \rho_0} \times 100\% \quad (2.2)$$

де  $\rho_0$  - твердість розчину до нагрівання;

$\rho_1$  - твердість після нагрівання без додавання реагенту;

$\rho_2$  - твердість після нагрівання з реагентом.

### **2.5.3 Визначення впливу ультразвукової вібрації на пітингостійкість в хлоридвмісних середовищах**

Для визначення впливу ультразвукової вібрації на корозійну тривкість нержавної сталі було розроблено лабораторну установку (рис. 2.3). Скліну ємність об'ємом 200 мл термостатували на водяній бані за температури 25 °С. Водяну баню розміщували на електричній плитці, підключеній до електромережі через терморегулятор. Робочий електрод із досліджуваної сталі ізолювали водотривкою емаллю, залишаючи робочою поверхню 1 см<sup>2</sup>. Допоміжним електродом слугувала платинова пластина площею 8 см<sup>2</sup>. Як електрод порівняння використовували насичений хлоридсрібний електрод. Для поляризації зразків використовували потенціостат з комп'ютерною реєстрацією результатів.

Ультразвуковий випромінювач притискали до торцевої частини робочого електрода та підключали до генератора ультразвуку. Щоб виключити будь-який електричний контакт між ультразвуковим випромінювачем і сталевою пластиною між ними розміщували скліну пластину товщиною 3 мм. Вхідна потужність генератора ультразвуку становила 1-10 Вт, інтенсивність ультразвуку – 0,03-0,35 Вт/см<sup>2</sup>, а частота – 27 кГц.

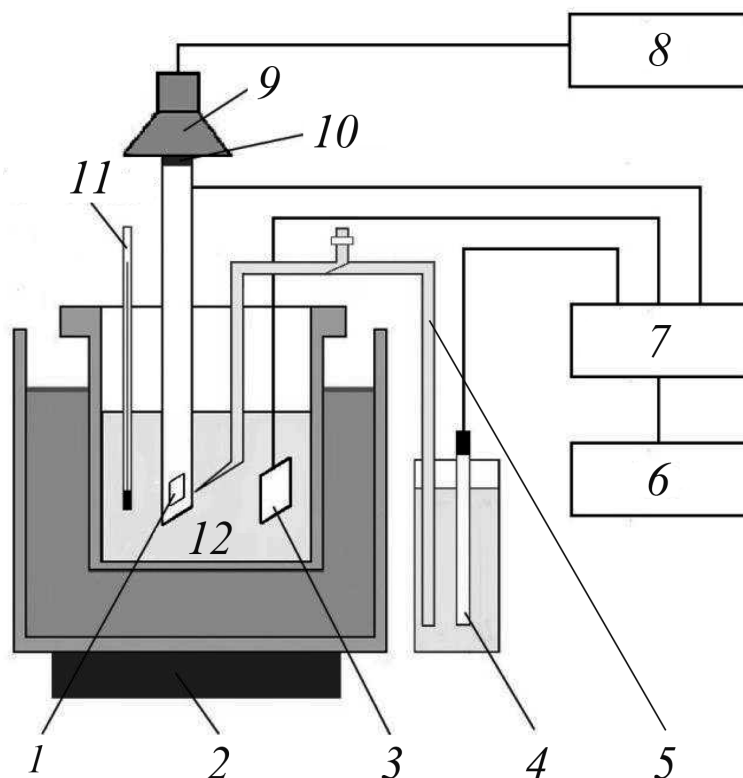


Рисунок 2.3 – Установка для поляризаційних досліджень сталі в умовах ультразвукової вібрації: 1 – робоча поверхня сталевий пластини, 2 – нагрівач, 3 – платиновий електрод, 4 – електрод порівняння, 5 – капіляр, 6 – комп'ютер, 7 – потенціостат, 8 – генератор ультразвуку, 9 – ультразвуковий випромінювач, 10 – скляна пластина, 11 – термометр, 12 – розчин.

#### 2.5.4 Визначення впливу ультразвукової вібрації на термічне накипоутворення

Проведені дослідження процесу накипоутворення на лабораторному стенді, який моделював роботу системи теплообміну (рис. 2.4). Стенд складався із двох контурів, розділених паяним пластинчатим теплообмінником 3 з одинадцяти пластин сумарною площею теплообміну  $0,14 \text{ м}^2$ . Перший контур 1 об'ємом 6 л містив 2 електронагрівачі сумарною потужністю 6 кВт та циркуляційний насос 4; контур заповнювали водогінною водою. Другий контур 2, об'ємом також 6 л, мав циркуляційний насос 5 і його заповнювали модельною водою високої твердості, що зберігалася в резервуарі 7.

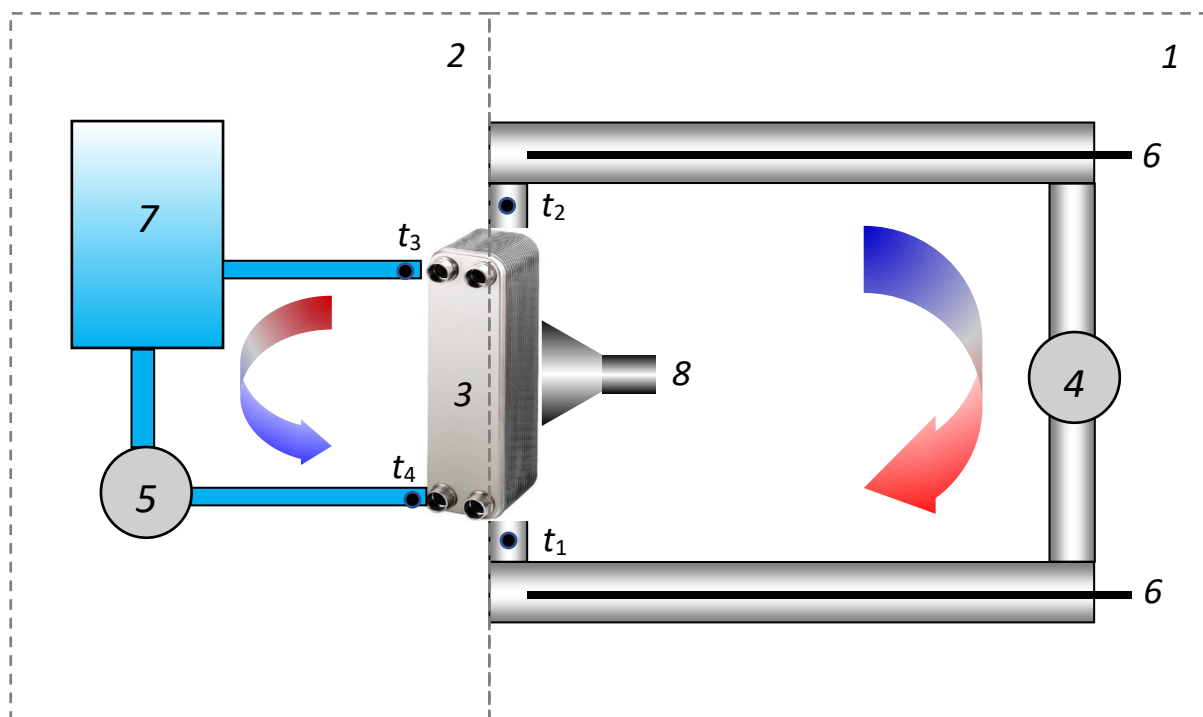


Рисунок 2.4 – Лабораторний контур для дослідження впливу ультразвукової вібрації на накипоутворення в пластинчатому теплообміннику:

1 – перший контур; 2 – другий контур; 3 – пластинчатий теплообмінник; 4 – циркуляційний насос першого контуру; 5 – циркуляційний насос другого контуру; 6 – електронагрівачі; 7 – резервуар з модельною водою другого контуру; 8 – ультразвуковий випромінювач;  $t_1-t_4$  – термометри.

Після заповнення контурів розчинами вмикали циркуляційні насоси та нагрівачі. За час 30...40 хвилин температура в першому контурі досягала 90 °С і в пластинчатому теплообміннику створювались умови для осадження накипу. Осаджували накип періодами впродовж 30 годин, замінюючи модельну воду в другому контурі на нову кожні 6 годин. Модельну воду готували насиченням  $\text{CO}_2$  суспензії  $\text{CaCO}_3$ , тимчасова карбонатна твердість утворювалась за реакцією





Твердість модельної води перевіряли титруванням і вона становила 20 ммоль/дм<sup>3</sup>.

Кожні 30 годин осадження накипу визначали коефіцієнт теплопередачі теплообмінника. Для цього замість другого контуру теплообмінник підключали до водопроводу і задавали фіксовану витрату води 0,11 м<sup>3</sup>/год. Вимірювали температури теплоносія і води до і після теплообмінника термометрами  $t_1$ - $t_4$  за допомогою мультиметра UNI-T UT61B і розраховували коефіцієнт теплопередачі за різних витрат холодної води. За зміною коефіцієнта теплопередачі теплообмінника оцінювали кінетику накипоутворення:

$$K = \frac{G \cdot c (t_2 - t_1)}{F \cdot \frac{t^h - t^l}{2,3 \lg \frac{t^h}{t^l}}}, \quad (2.4)$$

$$t^h = t_4 - t_1, \quad (2.5)$$

$$t^l = t_3 - t_2, \quad (2.6)$$

де  $K$  – коефіцієнт теплопередачі, Вт/(м<sup>2</sup>·К);

$G$  – витрата води, кг;

$c$  – теплоємність води, кДж/(кг·К);

$F$  – площа поверхні теплообміну, м<sup>2</sup>;

$t_1$  – температура теплоносія на вході до теплообмінника, °С;

$t_2$  – температура теплоносія на виході з теплообмінника, °С;

$t_3$  – температура води на вході до теплообмінника, °С;

$t_4$  – температура води на виході з теплообмінника, °С;

$t^h$  – більша різниця температур, °С;

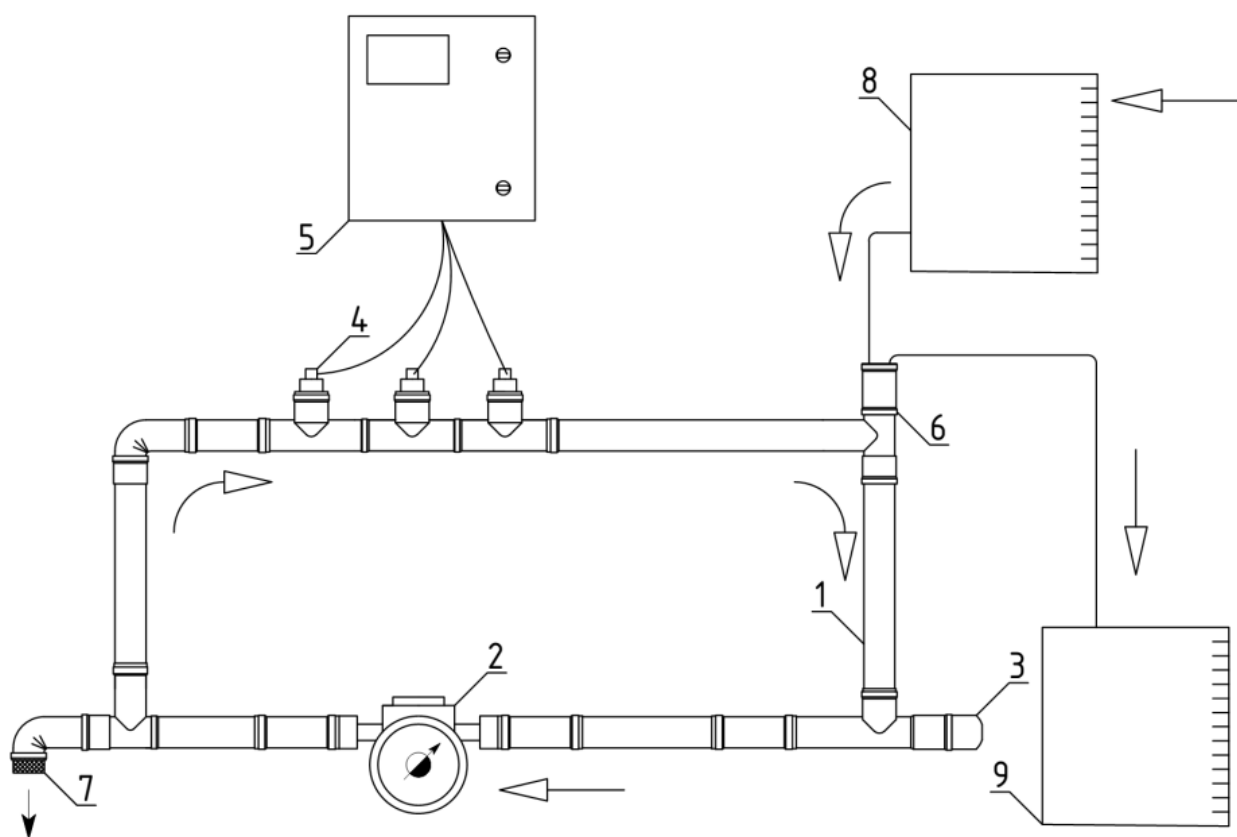
$t^l$  – менша різниця температур, °С.

Для дослідження впливу ультразвуку на процес осадження накипу випромінювач ультразвуку 8 притискали до бокової поверхні теплообмінника

і підключали до генератора ультразвуку. Ультразвук працював безперервно впродовж осадження накипу. Як зразок повного очищення теплообмінника від осадів його промивали 5% розчином ортофосфорної кислоти.

### 2.5.5 Лабораторна модель системи водопостачання

Для вивчення впливу витрати та швидкості подачі води на процеси корозії сталі була розроблена лабораторна установка (рис. 2.5), яка дозволяє моделювати режими роботи системи гарячого водопостачання.



1 – замкнутий циркуляційний контур; 2 – насос; 3 – електронагрівач;  
4 – датчики корозії; 5 – корозиметр; 6 – вхід свіжої води; 7 – зливний штуцер;  
8 – резервуар для свіжої води; 9 – резервуар для стічної води.

Рисунок 2.5 – Схема лабораторної установки, що моделює систему гарячого водопостачання.

Установка складається із замкнутого водного контуру із поліпропіленових труб  $\varnothing 50$  мм, загальним об'ємом  $6 \text{ дм}^3$ , відцентрового насоса та водонагрівача потужністю  $1,5 \text{ кВт}$ . Для моделювання витрати води в системі водопостачання свіжа вода через крапельний регулятор подавалася з резервуару, розміщеного над циркуляційним контуром. Надлишок води видалявся через перелив у верхній точці циркуляційного контуру. Для визначення швидкості корозії сталі у циркуляційному контурі розміщувалися три двохелектродні корозійні датчики. Датчики підключалися до індикатора поляризаційного опору.

Випробування проводили для визначення швидкості руху води та об'єму водорозбору на швидкість корозії сталі в умовах роботи системи гарячого водопостачання. Випробовували три швидкості потоку води, а саме  $0,15$ ,  $0,30$  та  $0,45 \text{ м/с}$  при трьох швидкостях подачі води – без водорозбору,  $35 \%$  та  $70 \%$  від об'єму системи на годину. Кожен дослід тривав 2 тижні.

Дослід виконувався наступним чином. Після заповнення установки водою вмикалася циркуляція, нагрів і, за потреби, подача свіжої води. Вимірювання поляризаційного опору проводили автоматично кожні 15 хв на кожному датчику. Впродовж усього дослідження температуру води підтримували на рівні  $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Нагрівання та циркуляція води підтримувались протягом 6 годин на день. У нічні години та у вихідні дні установку вимикали, але залишали заповненою водою. Через два тижні дослідження датчики корозії вилучали з установки, електроди сушили в потоці гарячого повітря та направляли на аналіз поверхні. Проводили аналіз залежностей швидкості корозії від часу.

Досліджено вплив розподілу потоків у системі гарячого водопостачання на формування та роботу пар диференційної аерації. Для вимірювання розподілу гальванічного струму в трубопроводі був розроблений спеціальний модуль. В якості основи використана поліпропіленова труба діаметром  $50 \text{ мм}$  із переходом на діаметр  $40 \text{ мм}$ . Внутрішня поверхня Т-подібного переходу була розділена на 15 окремих областей із закріпленими сталевими

пластинчатими електродами (рис. 2.6). На внутрішню поверхню кожної області була наклеєна сталева пластина розміром  $20 \times 40$  мм за допомогою силіконового герметика таким чином, щоб розчин не потрапляв під пластину. Сталеві пластини вирізали з маловуглецевої сталі 08КП товщиною 0,5 мм. Поверхню сталевих електродів механічно полірували наждаковим папером марки Р500 (значення  $R_a = 0,1$ ), знежирювали розчином гідрокарбонату натрію і травили в 200 г/л НСІ протягом 3-5 хв. Концентрована кислота використовувалася для швидкого очищення поверхні сталі та забезпечення видалення будь-яких продуктів корозії.

Струмопідводи до пластин були виведені на зовнішню сторону труби. Всі дроти були з'єднані між собою за допомогою ручного комутатора, що дозволяв підключати кожну з пластин до мікроамперметра та вимірювати гальванічні струми, що протікають через кожну пластину.

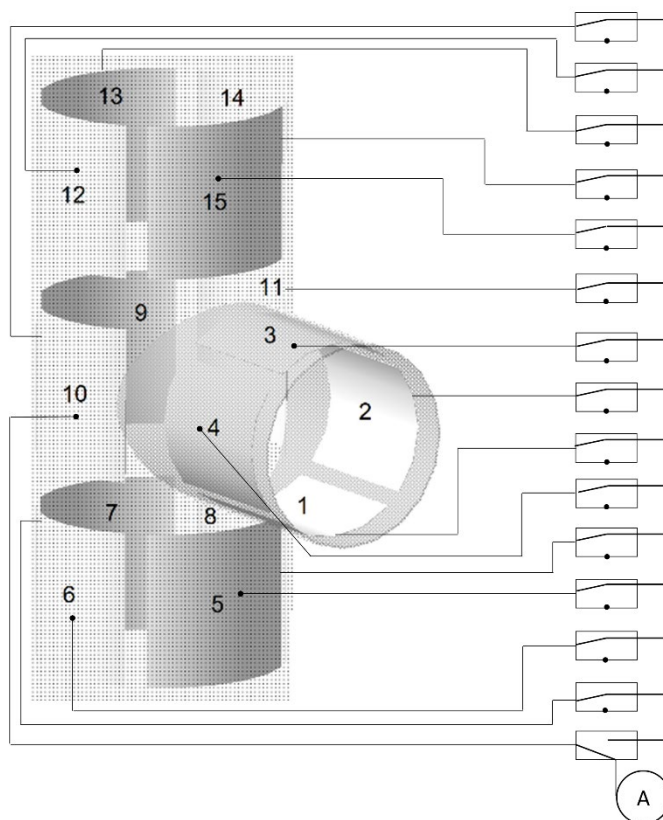


Рисунок 2.6 – Багатоелектродний модуль, розміщений всередині Т-подібного з'єднання труб та схеми підключення електродів.

T-подібний перехід був встановлений у лабораторній установці, яка моделює роботу системи водопостачання (рис. 2.7).

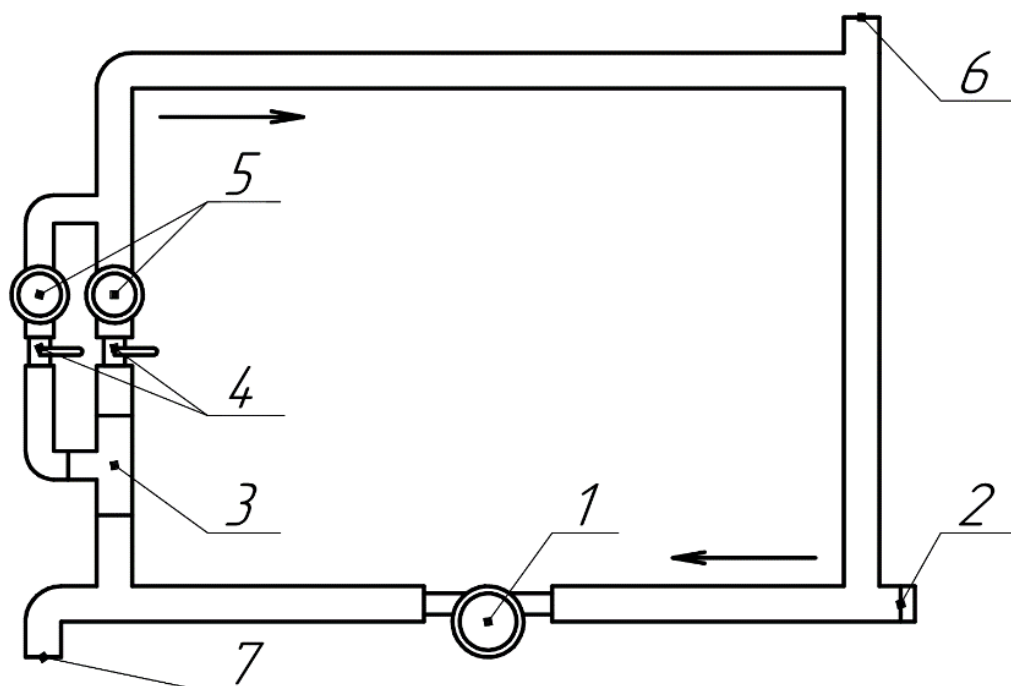


Рисунок 2.7 – Схема лабораторної установки для моделювання роботи системи водопостачання з розподілом потоків: 1 – відцентровий насос; 2 – електричний водонагрівач; 3 – багатоелектродний модуль T-подібного переходу; 4 – крани; 5 – лічильники води; 6 – вхід води; 7 – вихід води.

Швидкість потоку води регулювали за допомогою насоса, а коефіцієнт розподілу води в місці встановлення T-подібного переходу контролювали за допомогою кранів 4 за показниками лічильників води 3. Всі випробувані режими представлені в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Умови тестування в наборі моделі

Швидкість потоку, м/с	Співвідношення потоків				
	основний канал : бічний канал				
0,28	5:1	2,5:1	1:1	1:2,5	1:5
0,42	5:1	2,5:1	1:1	1:2,5	1:5
0,57	5:1	2,5:1	1:1	1:2,5	1:5

Вимірювання сили гальванічного струму проводили вручну за допомогою мультиметра UNI-T UT61B з точністю 0,1 мкА. Комутатор дозволяв підключати амперметр до кожного електрода окремо, не порушуючи протікання струму в системі. Схема комутації наведена на рисунку 2.6. Струм у кожній лінії вимірювали впродовж 90 хв. Експериментально було встановлено, що цього часу було достатньо, щоб струм набув постійного значення. Сумарні анодні та катодні струми були розраховані як алгебраїчна сума окремих значень анодного та катодного струму, що проходять через кожен електрод.

Окремі дослідження були присвячені визначенню впливу внутрішнього магнієвого аноду на поширення захисного потенціалу та формування протикорозійних шарів на внутрішній поверхні труб. Для цих досліджень у лабораторний циркуляційний контур додатково встановлювалася сталевий модуль, в якому розміщувався магнієвий електрод (рис. 2.8).

У циркуляційний контур було встановлено сталевий модуль 4 і магнієвий анод 5, розміщений всередині цього блоку. Магнієвий анод був підключений до позитивного полюса джерела живлення постійного струму, а корпус сталевого модуля – до негативного.

П'ять двохелектродних датчиків швидкості корозії 6 були розміщені в різні місця контуру: один – на найбільшій відстані від анода (2 м від анода), два датчики – безпосередньо перед і після сталевого модуля (15 см від анода), а останні два датчики розміщувалися на однаковій відстані від входів у сталевий модуль (1 м від анода). Негативний полюс джерела живлення постійного струму також був підключений до кожного з датчиків корозії через комутатор. Датчики корозії були по чергово підключені або до джерела постійного струму (на 30 хв.), або до корозиметра (на 15 хв.). Для встановлення зміни швидкості корозії з часом її вимірювали за допомогою методу поляризаційного опору в гальваностатичному режимі. Дані методу поляризаційного опору перевіряли методом масометрії.

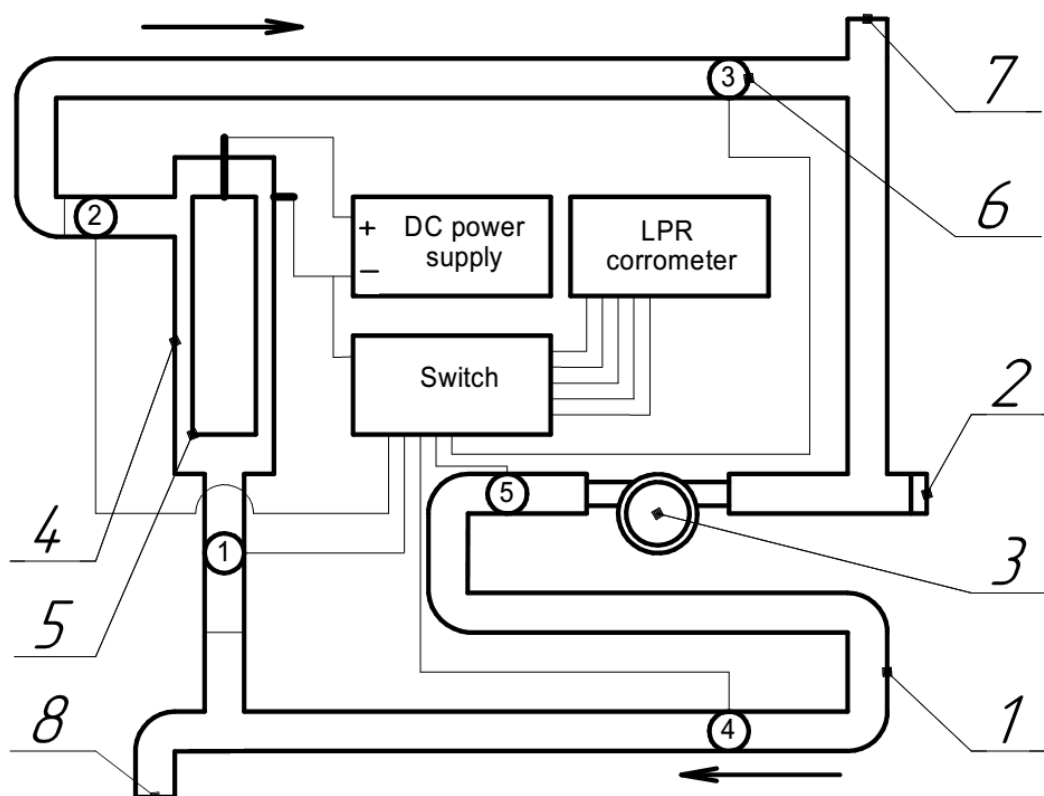


Рисунок 2.8 – Схема лабораторного циркуляційного контуру для дослідження роботи магнієвого аноду: 1 – замкнутий контур; 2 – електронагрівач; 3 – насос; 4 – модуль із сталевих труб; 5 – магнієвий анод; 6 – датчик швидкості корозії (1-5); 7 – вхід води; 8 – вихід води.

Стрілки вказують напрямок руху води.

Було проведено три різні досліди. Перший – фоновий дослід, струм до магнієвого анода або електродів не підводився. У другому досліді магній підключали до позитивного полюсу джерела струму, а катодом виступав лише корпус сталевого модуля. У третьому досліді, аналогічно другому, магній підключали як анод, а негативний полюс окрім корпусу сталевого модуля був підведений до всіх п'яти датчиків корозії, розміщених вздовж контуру. Для встановлення радіусу поширення захисного потенціалу навколо магнієвого аноду вимірювали струм, що протікає через кожен електрод кожного датчика. Для вимірювання струму з точністю 0,1 мкА використовували мікроамперметр UNI-T 61B.

Кожен дослід тривав 270 годин (два тижні). У денні години насос і водонагрівач були ввімкнені, швидкість потоку води підтримувалась на рівні 0,2 м/с, а температура води – на рівні  $45 \pm 2$  °С. У нічні години та у вихідні дні установку вимикали, але залишали заповненою водою. Порцію води в кількості 6 л щодня замінювали на свіжу. Зміну складу води визначали за час одного дня дослідів. Вимірювали такі показники якості води як рН, кальцієва твердість, загальна лужність та солевміст. Ці дані використовувались для обчислення індексу Ланжельє.



### **РОЗДІЛ 3. МОНІТОРИНГ ШВИДКОСТІ ВНУТРІШНЬОЇ КОРОЗІЇ СТАЛЕВИХ ТРУБОПРОВІДІВ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОГО ОПОРУ У ВОДІ ГОСПОДАРСЬКО-ПИТНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

Контроль швидкості внутрішньої корозії металу трубопроводів – невід’ємна складова їх безпечної експлуатації, від надійності і достовірності методу контролю залежить точність визначення ресурсу обладнання і можливість попередження аварійних ситуацій. Серед широкого спектра методів контролю корозії найбільш точними є методи, що дозволяють отримувати інформацію про корозійний стан у режимі реального часу – а саме електрохімічні методи визначення швидкості корозії. Завдяки великому значенню постійної Фарадея, електрохімічні методи на 5 порядків більш чутливі традиційного вагового методу визначення швидкості корозії за втратою маси.

Серед електрохімічних методів найбільшого поширення набув метод визначення швидкості корозії за поляризаційним опором. Даний метод дозволяє визначати швидкість корозії металу за час від декількох секунд до декількох хвилин, має широкий, у декілька порядків, діапазон вимірювання, простий у реалізації та має доступну вартість обладнання. Електрохімічна природа сигналів дозволяє легко автоматизувати процес вимірювання і включити обладнання корозійного моніторингу до складу системи керування технологічними процесами.

Розгляд літературних джерел, присвячених питанням надійності визначення швидкості корозії за поляризаційним опором, а також аналіз експериментальних даних, отриманих при застосуванні методу поляризаційного опору для корозійного моніторингу в системах тепловодопостачання, показує, що дослідні дані не завжди відповідають результатам традиційного вагового методу. Для розширення сфер застосування методу поляризаційного опору і створення на його основі

корозійно-вимірювальної техніки необхідно підвищити точність і надійність результатів визначення швидкості корозії.

Одне із ускладнень, що виникає при вимірюванні швидкості корозії методом поляризаційного опору у нейтральних середовищах, пов'язане із паралельним протіканням електрохімічних перетворень у шарі осадів продуктів корозії. Особливо такі перетворення характерні для заліза і маловуглецевих сталей, тому вивченню хімічних перетворень продуктів корозії заліза в нейтральних середовищах та їх електрохімічній активності приділено особливу увагу.

При застосуванні методу поляризаційного опору у нейтральному середовищі, де корозія перебігає з кисневою деполяризацією, є можлива локалізація корозійного процесу. В цих умовах при визначенні швидкості корозії електрохімічним методом вся поверхня металу розглядається як еквіпотенціальна і приймається суцільний характер корозійного руйнування. Важливим питанням підвищення точності корозійного руйнування є встановлення істинної поверхні металу, що піддається корозійному руйнуванню.

### **3.1. Визначення швидкості корозії сталі методом поляризаційного опору в умовах утворення електрохімічно активних продуктів корозії**

При застосуванні методу поляризаційного опору у водах з рН 6-9 часто спостерігається завищення вимірних значень швидкості корозії в порівнянні з отриманими ваговим методом [7]. Причиною розходження результатів вказаних методів є електрохімічна активність продуктів корозії заліза ( $\beta$ - та  $\gamma$ -FeOOH) при накладанні зовнішньої поляризації, що знижує загальний поляризаційний опір, і, відповідно, веде до збільшення вимірного значення швидкості корозії [8, 9]. Складність у врахуванні електрохімічних перетворень продуктів корозії при вимірюванні поляризаційного опору значно зменшує надійність методу поляризаційного опору.

На рисунку 3.1 показано залежність корозійного потенціалу від часу занурення сталевго електроду у водопровідну воду. Відразу після занурення спостерігається різкий зсув потенціалу у негативному напрямку. Через одну годину значення корозійного потенціалу стабілізується при  $-450$  мВ/н.в.е. Коли тривалість експозиції досягає 2000 год, корозійний потенціал починає збільшуватися і остаточно стабілізується на рівні  $-380$  мВ/н.в.е за 2800 год. Зсув потенціалу в негативний бік відразу після початку експозиції пов'язаний з утворенням реакційно активних  $\beta$ -,  $\gamma$ -FeOOH.

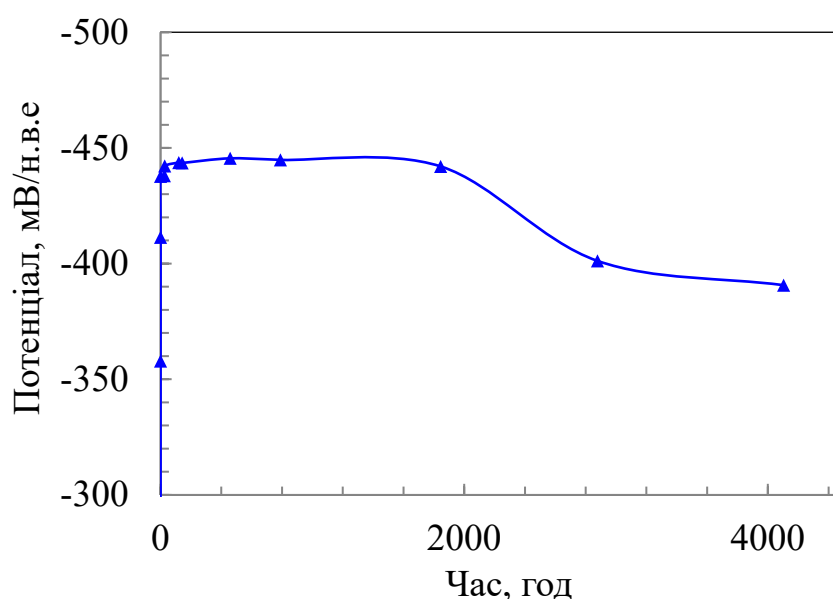


Рисунок 3.1 – Зміна потенціалу корозії сталі, викликана електрохімічною активністю продуктів корозії, від часу експозиції у водопровідній воді

Миттєва швидкість корозії, визначена методом поляризаційного опору, та результати визначення швидкості корозії ваговим методом наведені на рис. 3.2. Масовий показник швидкості корозії був майже постійним ( $0,05$  мм/рік) впродовж всього періоду експозиції зразків. Проте, безпосередньо після занурення, швидкість корозії, визначена за поляризаційним опором, починає зростати і, таким чином, поступово відрізняється від масового показника. Відхилення майже у 2 рази спостерігалось після 1200 год. Після 2000 год експозиції швидкість корозії,

визначена за поляризаційним опором, починає знижуватися, досягаючи значень вагового методу після 3000 год.

Склад поверхневих шарів був проаналізований методом ІЧ-спектроскопії (рис. 3.3).  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -FeOOH легко виявляються за їх характеристичними смугами. Спектри продуктів корозії мають смуги при 900 і 400  $\text{см}^{-1}$  через наявність  $\alpha$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH – в діапазоні 860 і 695  $\text{см}^{-1}$  та  $\gamma$ -FeOOH в діапазоні 490  $\text{см}^{-1}$ .

Склад продуктів корозії різного періоду експозиції різний.  $\beta$ -FeOOH та  $\gamma$ -FeOOH присутні в продуктах корозії протягом перших 1800 годин.

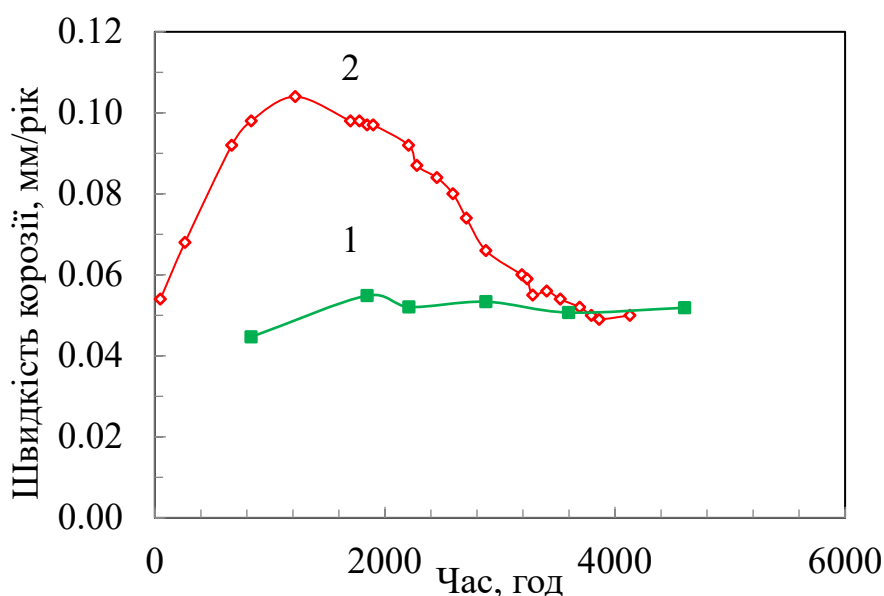


Рисунок 3.2 – Вплив електрохімічної активності продуктів корозії сталі Ст20 у водопровідній воді на визначення швидкості корозії за поляризаційним опором (2) та за втратою маси (1) та.

Крім того, при збільшенні тривалості експозиції, інтенсивність піку  $\gamma$ -FeOOH зменшується, і практично зникає після 4300 годин. Зменшення пікової інтенсивності  $\beta$ -FeOOH менш помітна, але також простежується. Зменшення інтенсивності піків FeOOH відбувається одночасно зі зменшенням розходжень між даними методу поляризаційного опору та результатами втрати маси. Наявність  $\alpha$ -FeOOH підтверджується ІЧ-спектроскопією, проте його вміст

залишається незмінним. Вважається, що  $\alpha$ -FeOOH утворює зовнішній шар іржі, тому він не бере участі в розподілі струму під час вимірювання поляризаційного опору.

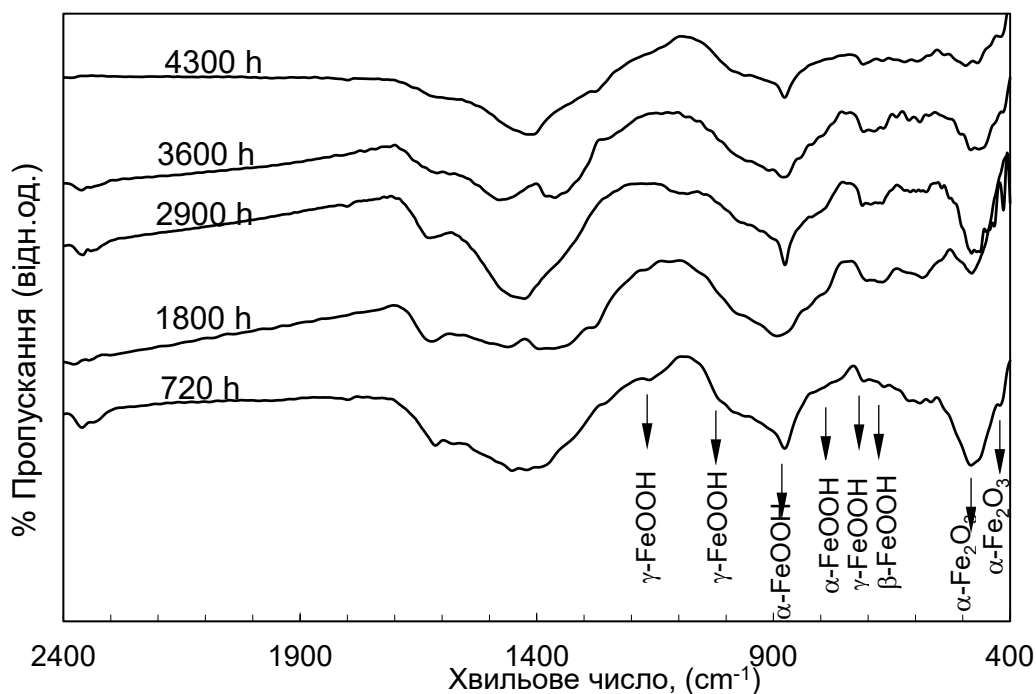
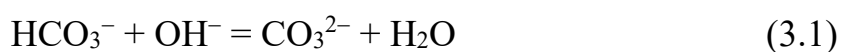


Рисунок 3.3 – Зміна складу продуктів корозії сталі в часі у водопровідній воді, за даними ІЧ-спектроскопії, год: а) - 720; б) - 1800; в) - 2900; г) - 3600; е) - 4300. G, L і A смуги поглинання  $\alpha$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH і  $\gamma$ -FeOOH, відповідно

На рисунку 3.4 показані рентгенограми продуктів корозії, що утворені на сталевому електроді за 2200 та 4300 годин. Спектри XRD показують, що осад складався переважно з гетиту ( $\alpha$ -FeOOH) та кальциту ( $\text{CaCO}_3$ ).

Кальцит утворюється з солей твердості води під час процесу корозії. Відновлення кисню, в процесі якого утворюються іони  $\text{OH}^-$  на поверхні електроду, збільшує локальний рН та зміщує вуглекислову рівновагу в приелектродному шарі електроліту:



Таким чином,  $\text{CaCO}_3$  випадає в осад:



Гетит – це найстабільніший продукт окиснення заліза. Інші оксигідрокси перетворюються на гетит під час довготривалої експозиції [13]. Зокрема дослідження продуктів корозії, накопичених на внутрішній стінці 50-річної сталевій водопровідній труби, показало, що вони склалися переважно з гетиту ( $\alpha\text{-FeOOH}$  - 75,6%), з магнетитом ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – 21,5%) та лепідокортитом ( $\gamma\text{-FeOOH}$  – 2,9%) [14]. У дифрактограмах продуктів корозії відсутні піки  $\beta\text{-FeOOH}$  і  $\gamma\text{-FeOOH}$  (рис. 3.4) через їх часткове перетворення в  $\alpha\text{-FeOOH}$  після 2000 год та низьку чутливість XRD у порівнянні з ІЧ-спектроскопією.

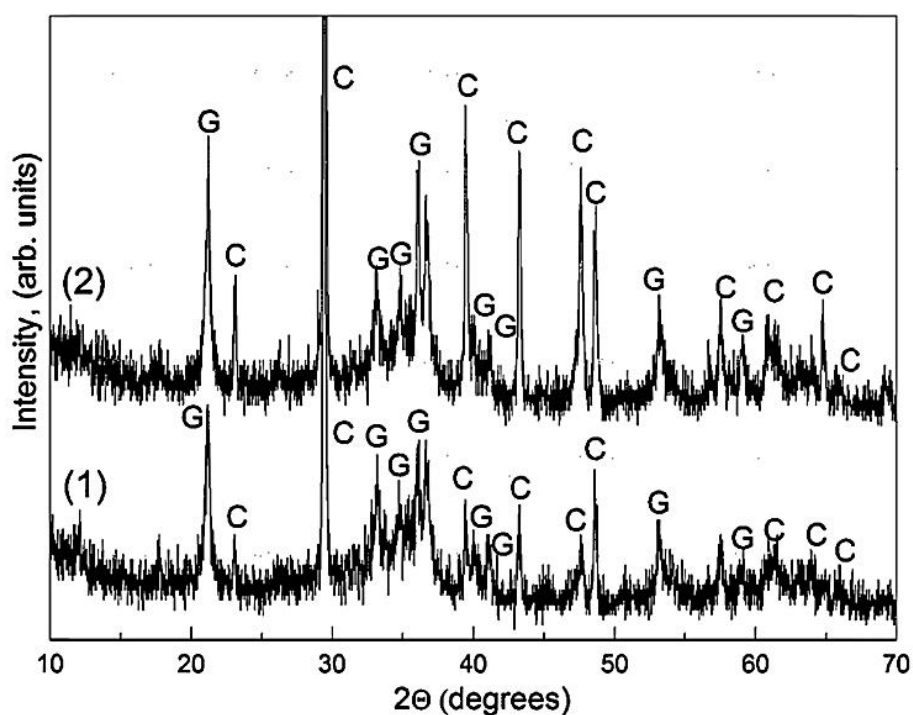


Рисунок 3.4 – Зміна складу кристалічних фаз у продуктах корозії, утворених на маловуглецевій сталі у водопровідній воді при тривалості експозиції, години: (1) – 2200; (2) – 4300. С – кальцит; G – гетит  $\alpha\text{-FeOOH}$ .

На основі отриманих результатів можна запропоновано наступне пояснення впливу продуктів корозії на вимірювання поляризаційного опору.

Коли поверхня сталі занурюється у воду насичену киснем, починається процес корозії. Залізо іонізується, утворюючи іони  $\text{Fe}^{2+}$ , які потім окиснюються до  $\text{Fe}^{3+}$ . Через низьку розчинність продуктів корозії вони накопичуються на поверхні металу і можуть вступати в електрохімічні перетворення при накладанні струму. Наявність електрохімічно активних  $\beta$ - і  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  в шарі іржі призводить до завищення швидкості корозії при використанні методу поляризаційного опору за рахунок витрачання частки струму на електрохімічних перетвореннях в шарі іржі. Наявність електрохімічно активних оксогідроксидів в шарі іржі може бути легко виявлена за величиною потенціалу корозії, який зміщується до  $-450$  мВ/н.в.е. невдовзі після занурення. Максимальний вплив електрохімічної активності іржі спостерігається, коли вся поверхня електродів вкрита продуктами корозії. В подальшому, електрохімічно активні  $\beta$ - і  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  перетворюються на стабільний  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ , який не виявляє електрохімічної активності. Після цієї трансформації результати методів поляризаційного опору і масометрії збігаються. Одночасно потенціал корозії стає більш позитивним, досягаючи  $-380$  мВ/н.в.е. У холодній водопровідній воді потенціал корозії досягає  $-380$  мВ/н.в.е. за 2800 годин.

Застосування методу поляризаційного опору в початковий період експозиції призводить до переоцінки швидкості корозії, що обумовлено електрохімічною активністю продуктів корозії. Отримані значення швидкості корозії потребують корекції. Найвища електрохімічна активність іржі спостерігалась впродовж початкових 2800 годин після занурення, а значення потенціалу корозії за цей період були близькими до  $-450$  мВ/н.в.е. Середня швидкість корозії, визначена методом поляризаційного опору, в 1,6 рази перевищує результати методу масометрії. Отже, для періоду високої електрохімічної активності продуктів корозії пропонується зменшити константу  $B$  рівняння Стерна у 1,6 разів до 16 мВ. Як тільки потенціал корозії піднімається до  $-380$  мВ/н.в.е., дані методу поляризаційного опору та масометрії узгоджуються, і корекція  $B$  не вимагається. Після зменшення

константи  $B$  в перші 2800 годин скориговані значення методу поляризаційного опору узгоджуються з даними втрати маси в межах 10% помилки протягом усього періоду експозиції.

Проведено аналіз впливу умов експлуатації датчика корозії у водах господарсько-питного призначення (складу води, температури та швидкості потоку) на величину розходження між результатами методів поляризаційного опору та масометрії. Залежності миттєвої швидкості корозії сталі Ст20 від часу експозиції в холодній і гарячій воді наведені на рисунках 3.5 і 3.6, відповідно. У холодній воді величина швидкості корозії мало змінюються 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 — 2 і більше мм/рік. В подальшому, швидкість корозії швидко знижується і практично стабілізується на постійному рівні через 200-400 годин.

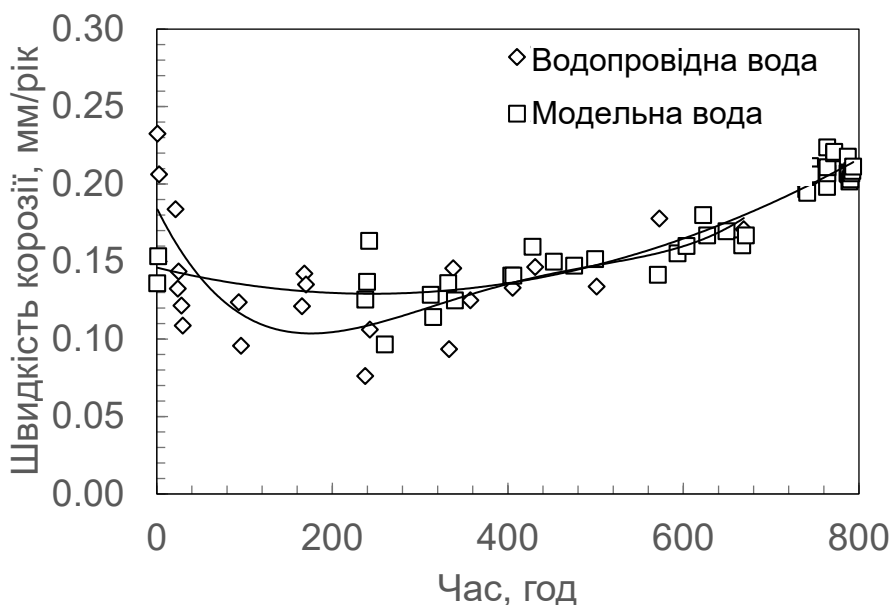


Рисунок 3.5 – Вплив складу води на визначення швидкості корозії сталі Ст20 методом поляризаційного опору, за температури 18 °С.

Швидкість потоку води значно впливає на швидкість корозії. Найнижча корозія спостерігається за швидкості потоку 0,45 м/с. Зниження швидкості



потоків призводить до зростання швидкості корозії (рис. 3.6) внаслідок змін в структурі та складі осадів на поверхні металу.

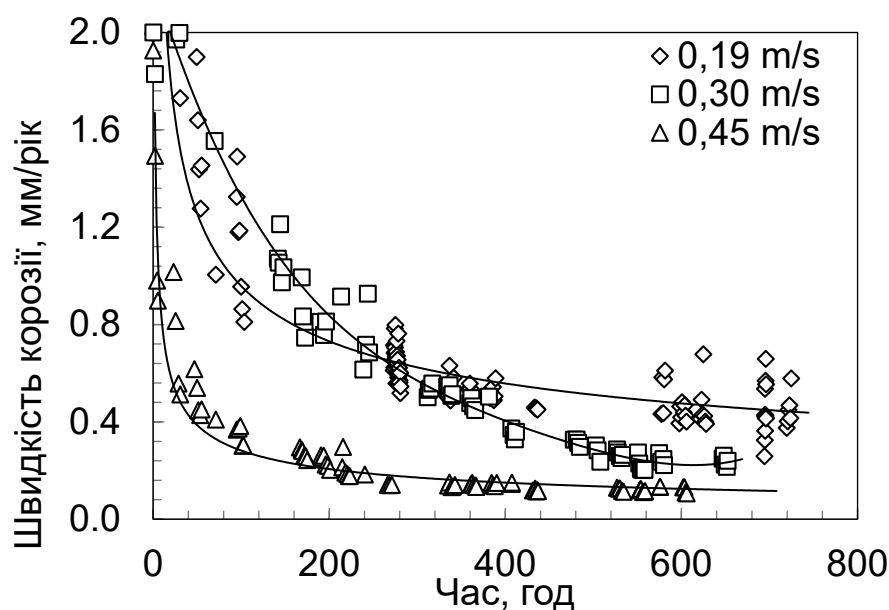


Рисунок 3.6 – Вплив швидкості потоку на визначена швидкості корозії сталі Ст20 методом поляризаційного опору, за температури 50 °С у водогінній воді.

Рентгеноструктурний аналіз показав, що осад містить оксиди та оксогідроксиди заліза, а також карбонат кальцію в структурі кальциту (табл. 3.1) [10-13]. 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 –  $Fe_3O_4$ . Рентгеноструктурний аналіз дозволяє визначати наявність фази при її вмісті більше 5%. Відсутність піків, що відповідають оксогідроксидам, дозволяє припустити, що їх вміст менше 5%. 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% [14, 15].

Дані ІЧ-спектроскопії (рис. 3.7) узгоджуються з результатами рентгенівської дифракції. Найбільше електрохімічно активних оксогідроксидів виявлено у холодній воді:  $\gamma$ - $FeO(OH)$  лепідокріт має смуги поглинання при 1022

та  $744\text{ cm}^{-1}$  та  $\beta\text{-FeOOH}$  акагеніт –  $665\text{ cm}^{-1}$ . У гарячій воді переважають електрохімічно інертні сполуки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  –  $587\text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$  –  $874\text{ cm}^{-1}$ .

Таблиця 3.1 – Вплив умов експозиції корозійного датчика на склад продуктів корозії сталі Ст20 після 800 годин експозиції за даними XRD.

Компонент	Вміст, %				
	Водопровідна	Модельна	Водопровідна	Водопровідна	Водопровідна
	вода $t = 18\text{ }^\circ\text{C}$ $F = 0\text{ м/с}$	вода $t = 18\text{ }^\circ\text{C}$ $F = 0\text{ м/с}$	вода $t = 50\text{ }^\circ\text{C}$ $F = 0,19\text{ м/с}$	вода $t = 50\text{ }^\circ\text{C}$ $F = 0,30\text{ м/с}$	вода $t = 50\text{ }^\circ\text{C}$ $F = 0,45\text{ м/с}$
$\text{CaCO}_3$	94	–	27	32	67
$\text{FeOOH}$	6	80	–	–	–
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	–	20	73	68	33

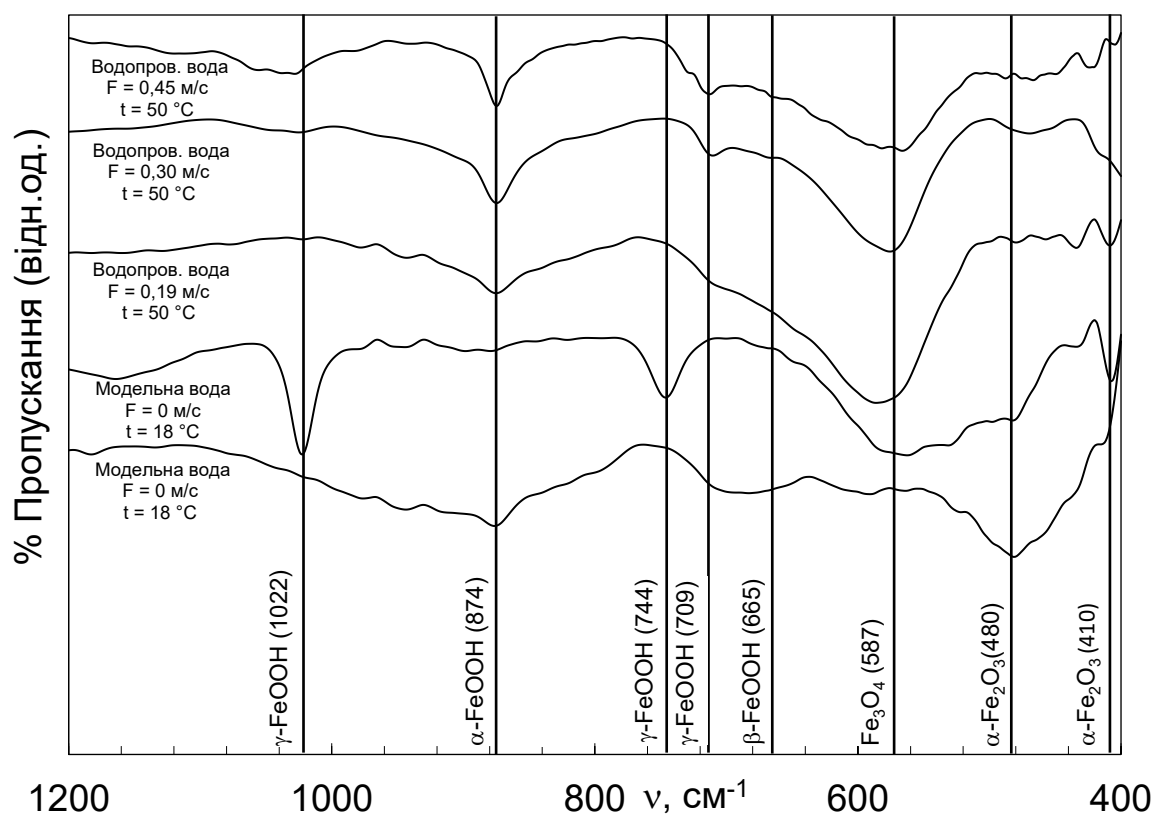


Рисунок 3.7 – Вплив умов експозиції (800 годин) сталі Ст20 на склад продуктів корозії, за даними ІЧ-спектроскопії. Вертикальними лініями зазначено частоти поглинання що відповідають:  $\alpha\text{-FeOOH}$  – гетит,  $\beta\text{-FeOOH}$  – акагеніт,  $\gamma\text{-FeOOH}$  – лепідокрокіт та оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

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 (рис. 3.8), 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. Відповідно до рентгеноструктурного аналізу (табл. 3.1), у водогінній воді на поверхні металу утворюється осад карбонату кальцію, який блокує поверхню від доступу кисню та суттєво знижує швидкість корозії. У модельній воді ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) захисний карбонатний шар не формується і швидкість корозії тримається на вищому рівні.

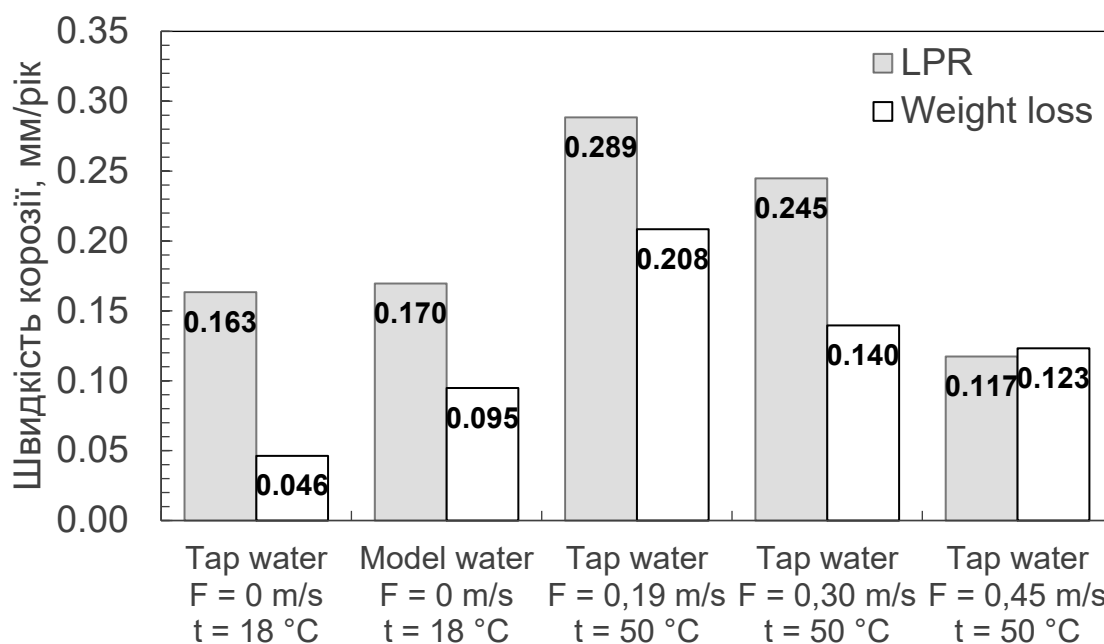


Рисунок 3.8 – Співвідношення швидкостей корозії сталі Ст20, визначених методами поляризаційного опору (LPR) та масометрії (Weight loss) в різних умовах експозиції. Тривалість експозиції – 800 годин.

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  $Fe_3O_4$ , електрохімічно інертного  $\alpha$ - $FeOOH$ , збільшенням кількості карбонатного осаду та зниженням вмісту продуктів корозії.

Вплив продуктів корозії на перебіг корозійного процесу в цілому та на визначення поляризаційного опору зокрема можна представити наступною схемою (рис. 3.9). Поверхня сталі, яка експонується у корозійному середовищі, яким виступає вода господарсько-питного призначення, насичена киснем повітря, починає кородувати за механізмом електрохімічної корозії (рис. 3.9а). На анодних ділянках поверхні локалізується реакція (1.1), продуктами якої є іони  $Fe^{2+}$ , а на катодних – реакція (1.2), в результаті якої утворюються іони  $OH^-$ .

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



$$E = 0,771 + 0,059 \lg([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]),$$

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



$$\lg[Fe^{3+}] = 4,84 - 3pH$$

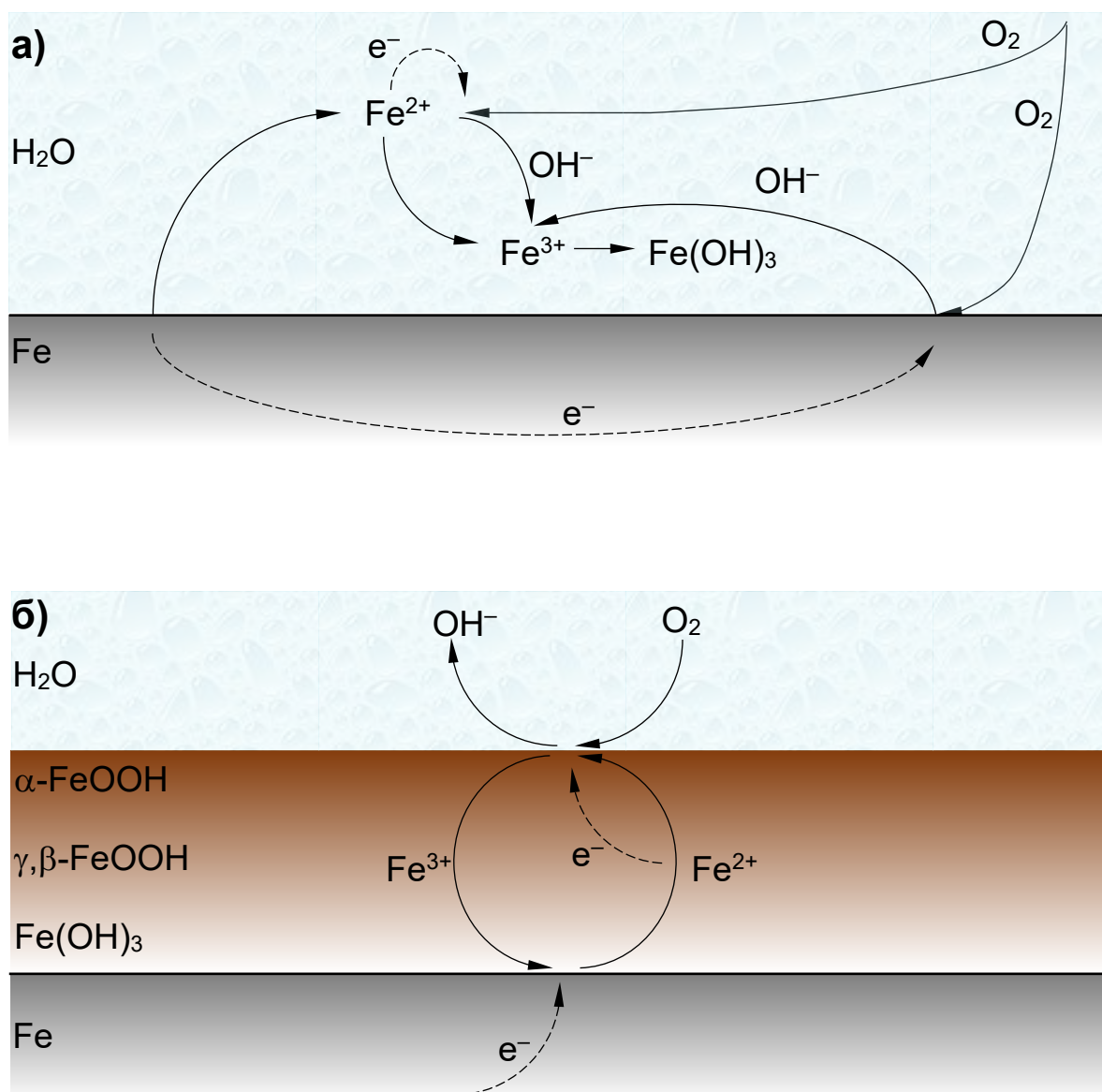
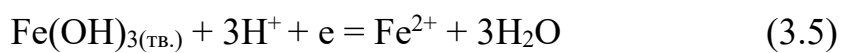


Рисунок 3.9 – Схема перебігу корозійного процесу на сталі у водному нейтральному середовищі, де деполаризатором виступає кисень (а) та тривалентне залізо (б).

Таким чином, поверхня сталі вкривається шаром важкорозчинного гідроксиду тривалентного заліза. Іони тривалентного заліза можуть виступати деполаризатором корозійного процесу (рис. 3.9б), оскільки рівноважний потенціал реакцій їх відновлення як в іонному вигляді (3.3), так і у формі оксигідроксиду (3.5), знаходиться анодніше корозійного потенціалу сталевого електроду (рис. 3.1).

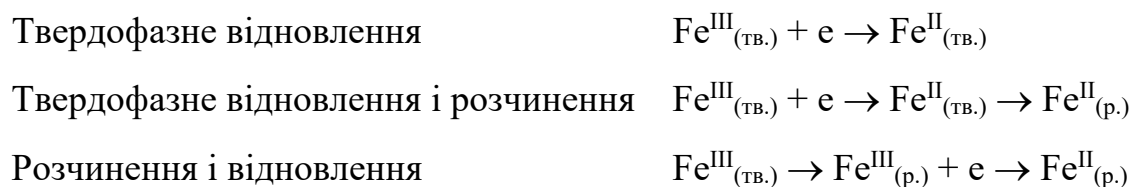


$$E = 1,057 - 0,059 \lg[\text{Fe}^{2+}] - 0,177 \text{pH}$$

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 оксонідроксидів знижується в ряду  $\beta < \gamma < \alpha$ , оскільки зростає стабільність  $\text{Fe}^{3+}$  в структурі сполуки. На відміну від цього, гідроксид тривалентного заліза має значно менше 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 аналізу 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 деполіаризатором для поверхні металу. Можливо запропонувати наступні шляхи окисної взаємодії тривалентного заліза із поверхнею металу:



Поява на поверхні сталі додаткового деполяризатора не призводить до зростання швидкості корозії (рис. 3.2, крива 2). 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 деполяризації 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 веде до перекристалізації аморфних сполук у більш стабільний кристалічний гетит, що веде до зниження концентрації електрохімічно активних іонів  $\text{Fe}^{3+}$  та зниженню швидкості корозії внаслідок блокування її від доступу кисню.

### **3.2. Підвищення точності корозійного моніторингу методом поляризаційного опору в умовах утворення електрохімічно активних продуктів корозії**

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

$$i_{\text{corr}} = B / R_p \quad (3.3)$$

За наявності на поверхні металу електрохімічно активних продуктів корозії, еквівалентна схема заміщення межі поділу фаз (рис. 1.6а) може бути представлена у наступному вигляді (рис. 3.10).

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

$$1/R = 1/R_p + 1/R_{\text{г.е.а.}} \quad (3.4)$$

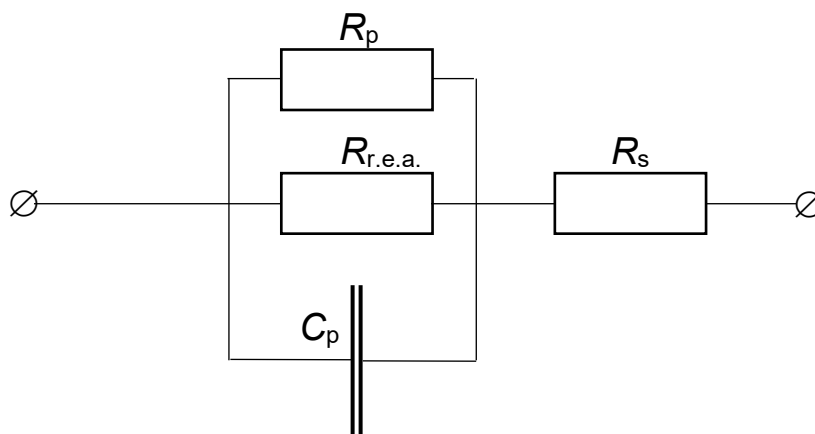


Рисунок 3.10 – Еквівалентна схема заміщення межі поділу метал/розчин, де поверхня металу вкрита шаром електрохімічно активних продуктів корозії:  $R_p$  – поляризаційний опір корозійного процесу;  $R_{r.e.a.}$  – поляризаційний опір електрохімічних перетворень продуктів корозії;  $C_p$  – поляризаційна ємність;  $R_s$  – опір розчину.

Підставивши у рівняння (3.3) замість поляризаційного опору  $R_p$  сумарний опір  $R$ , отримаємо вираз:

$$i_{\text{corr}} = B(1/R_p + 1/R_{r.e.a.}) \quad (3.5)$$

З цього виразу можна бачити, що за відсутності електрохімічно активних продуктів корозії на поверхні електроду отримуємо рівняння Стерна-Гірі (3.3). 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:

$$i = i_{\text{corr}} + i_{r.e.a.}, \quad (3.6)$$



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

$$i_{r.e.a.}/i = 1 - i_{corr}/i \quad (3.7)$$

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.

Із результатів визначення швидкості корозії методом поляризаційного опору в залежності від умов експлуатації датчика можна визначити вплив різних факторів на електрохімічну активність продуктів корозії. Результати наведено на рисунку 3.11.

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. 3.2). Застосування таких коефіцієнтів дозволяє знизити розходження між ваговим та електрохімічним методами і підвищити достовірність корозійного моніторингу методом поляризаційного опору.

Незважаючи на те, що застосування методу поляризаційного опору потребує корекції традиційної константи  $B$  у кожному конкретному випадку, важливість цього методу он-лайн-моніторингу та корозійного контролю не повинна зменшуватися. Метод поляризаційного опору забезпечує отримання миттєвих значень швидкості корозії, тоді як масометричний метод надає лише інтегральну величину. Таким чином, метод поляризаційного опору виявляє зміни швидкості

корозії в реальному часі та дає можливість вживати негайні заходи для контролю корозії. Для цього точне значення  $B$  не є ключовим фактором.

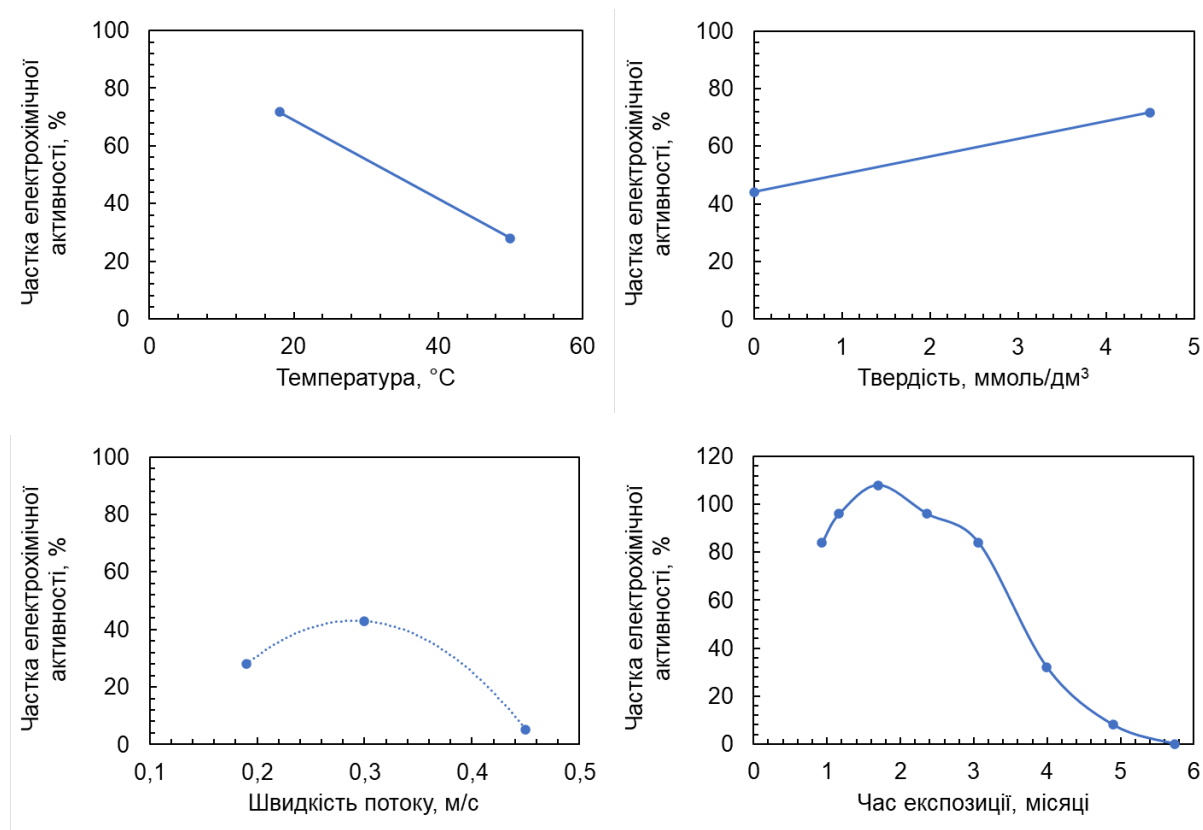


Рисунок 3.11 – Вплив умов експлуатації корозійного датчика на частку електрохімічної активності продуктів корозії у виміряному значенні швидкості корозії за методом поляризаційного опору.

Таблиця 3.2 – Скореговані коефіцієнти  $B'$  для перерахунку поляризаційного опору у швидкість корозії для різних умов роботи датчика корозії.

№	Середовище	Температура, °C	Швидкість потоку, m/s	Швидкість корозії, мм/рік		Розходження, рази	$B'$ , мВ
				LPR	Ваговий метод		
1	Водопровідна вода	18	0	0,163	0,046	3,5	8
2	Модельна вода (250 mg/l 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

### **3.3. Характер корозійних руйнувань в системах господарсько-питного водопостачання**

Метод поляризаційного опору дозволяє отримувати інформацію про поточний корозійний стан трубопроводу та визначати ресурс його роботи за умови протікання суцільної корозії. При появі локальних корозійних процесів віднесення струму корозії до геометричної поверхні електродів датчика призводить до неправильної оцінки ресурсу трубопроводу. Тому можливість локалізації корозійного процесу має враховуватись при оцінці швидкості корозії в системах водопостачання.

Локалізації корозійного процесу сприяє збільшення електропровідності розчину [7]. Так, у воді з малою мінералізацією внаслідок значного опору розчину відстань між анодними і катодними ділянками мала, в той час як зростання електропровідності призводить до збільшення відстані між анодними та катодними ділянками поверхні.

З метою підвищення достовірності корозійного моніторингу методами, що не враховують дійсний розподіл струму на кородуючій поверхні було експериментально визначено схильність маловуглецевих сталей типу Ст3 і Ст20 до локальної корозії в умовах роботи систем водопостачання. Фото поверхні зразків у вихідному стані наведено на рис. 3.12.

Промислові випробування проводили в системах гарячого водопостачання дев'яти житлових будинків ж.м. Троєщина м. Києва (вул. М. Цветаєвої та К. Данькевича). У трубопроводі подачі внутрішньобудинкової системи гарячого водопостачання встановлено датчики швидкості корозії типу ДК-1 із попередньо підготовленими циліндричними зразками (36 зразків). Електроди датчика корозії знаходилися в потоці гарячої води ( $55 \pm 5$  °C), швидкість потоку води змінювалася в межах 0,05...0,25 м/с впродовж доби. Термін експозиції електродів датчика складав 1000...4500 годин.

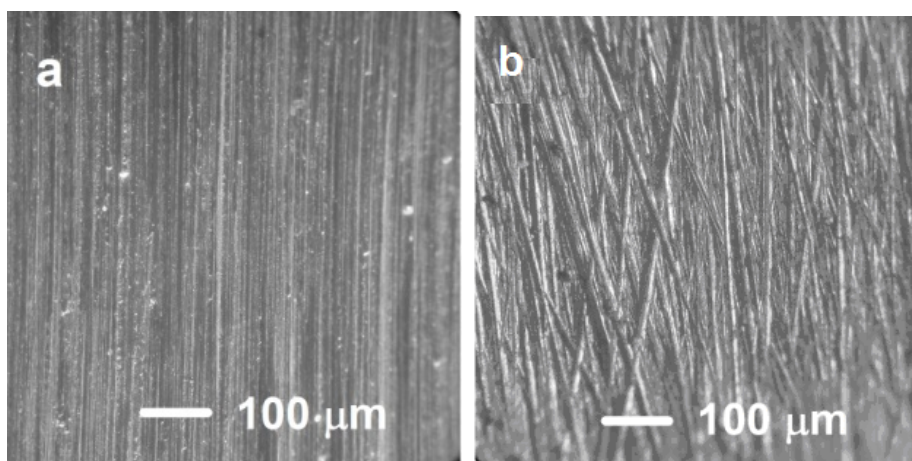


Рисунок 3.12 – Вихідна шорсткість поверхні зразків для корозійних досліджень. Збільшення  $\times 145$ .

Отримані швидкості корозії та їх середьноінтегральні значення у холодній водогінній воді наведені на рисунку 3.10. Корозія маловуглецевої сталі Ст3 у холодній водогінній воді впродовж 6 місяців випробувань (4500 годин) перебігає із постійною швидкістю на рівні 0,05 мм/рік. Подібні значення швидкості корозії маловуглецевих сталей отримано і авторами роботи [11, 12], що досліджували корозію сталі у воді різного складу.

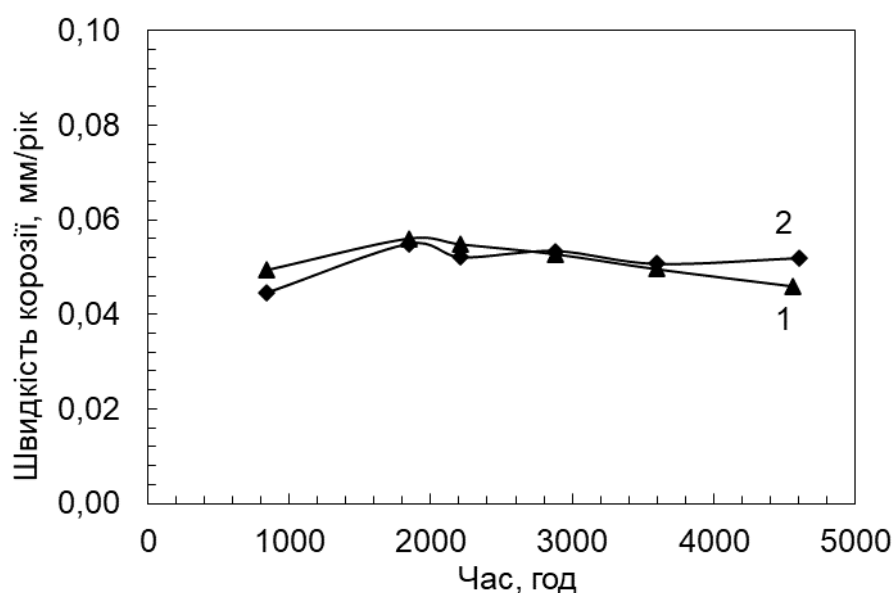


Рисунок 3.13 – Середьноінтегральні значення швидкості корозії сталі Ст3 у холодній водогінній воді визначені методами: 1 – масометрії; 2 – поляризаційного опору.

При збільшенні тривалості експозиції Ст3 у холодній водогінній воді до 4000 годин спостерігається посилення розтравлення поверхні (рис. 3.14). Якщо після 1000 годин на поверхні ще можна побачити сліди зачистки, то після 2000 годин вони вже відсутні, а після 3000 годин спостерігається збільшення шорсткості поверхні. Загалом корозію можна визначити як суцільну рівномірну, оскільки осередки локальної корозії відсутні, значної (більше 1 мкм) різниці у глибині виступів і впадин не зафіксовано.

Результати визначення швидкості корозії за зміною маси зразків, а також середньоінтегральні значення швидкості корозії, визначеної методом поляризаційного опору у гарячій водогінній воді, отримані в умовах роботи систем гарячого водопостачання, наведені на рисунку 3.15.

При корозії сталі Ст3 в реальній системі гарячого водопостачання найвища швидкість корозії (0,32 мм/рік) зафіксована у перші 1500 годин. В подальшому величина швидкості корозії поступово знижується, досягаючи 0,13 мм/рік за 4500 годин. Така залежність швидкості корозії від часу пояснюється підвищенням захисних властивостей шару продуктів корозії на поверхні металу внаслідок зміни їх якісного і кількісного складу [8]. Отримані двома методами дані добре узгоджуються, похибка лежить в межах 10-15 %, що є достатнім для достовірного промислового корозійного моніторингу (рис. 3.15).

В умовах роботи системи гарячого водопостачання корозійний процес є більш інтенсивним ніж в лабораторних випробуваннях. Вже за 1000 годин відбувається розтравлення поверхні (рис. 3.16, 1), зникають сліди зачистки. На поверхні можна виділити місця більш активного розчинення – впадини. Корозія має суцільний нерівномірний характер. Збільшення тривалості експозиції до 4000 годин не змінює його, осередки локальної корозії не з'являються.

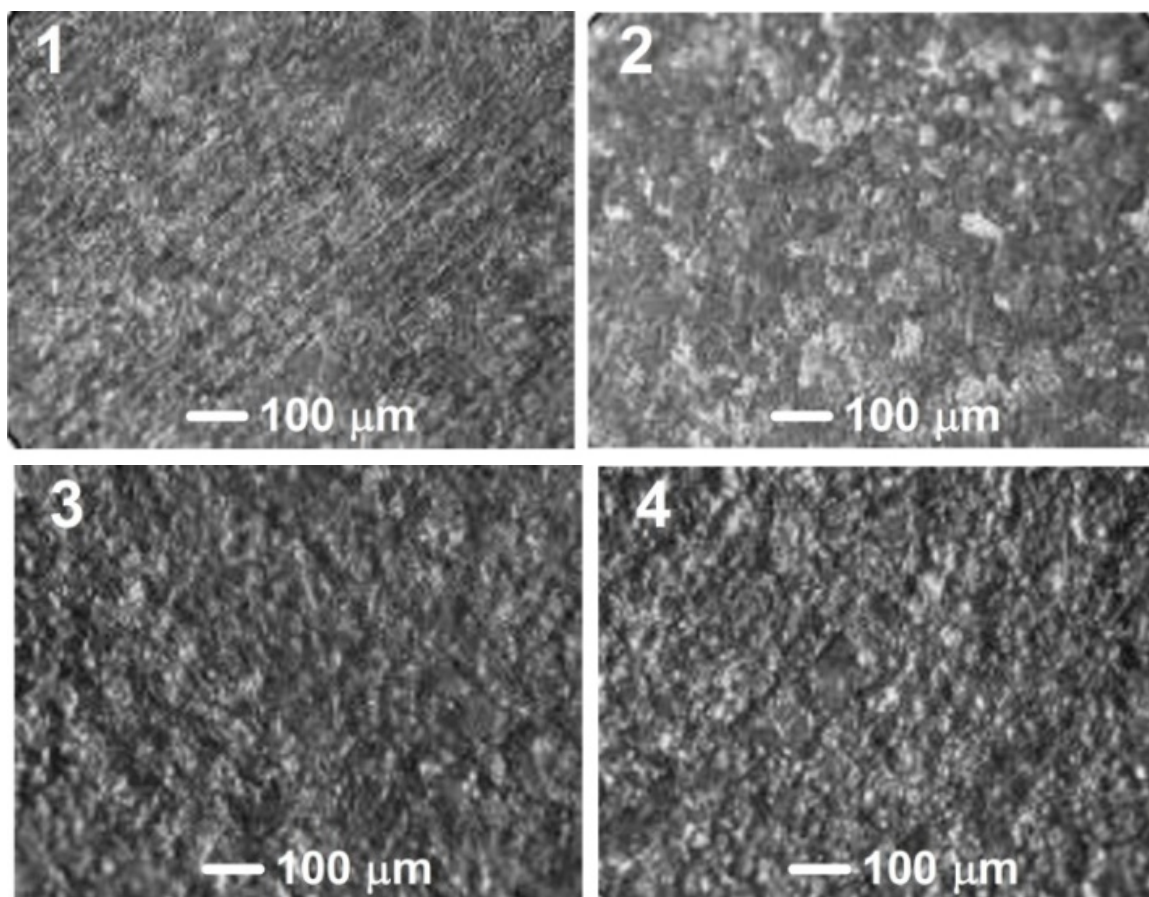


Рисунок 3.14 – Фотографії поверхні зразків після лабораторних випробувань у водогінній воді за температури 16 °С. Тривалість експозиції, годин: 1 – 1000; 2 – 2000; 3 – 3000; 4 – 4000. Збільшення  $\times 145$ .

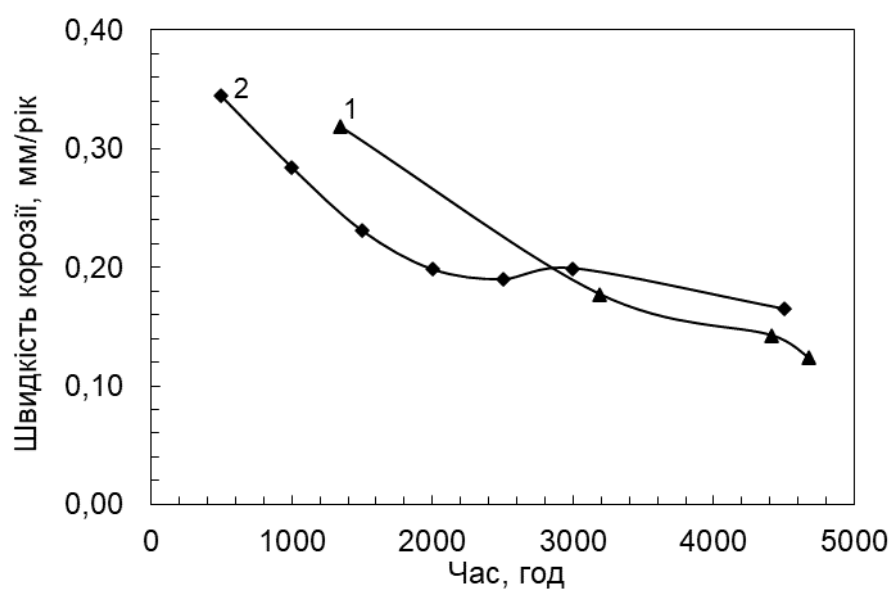


Рисунок 3.15 – Середньоінтегральні значення швидкості корозії сталі Ст3 у гарячій водогінній воді в умовах роботи системи гарячого водопостачання визначені методами: 1 – масометрії; 2 – поляризаційного опору.

Мікроскопічні дослідження поверхні зразків після експозиції у водогінній воді показали, що має місце суцільна корозія, яка змінюється за характером від рівномірної у холодній воді до нерівномірної у гарячій воді. Осередків локальної корозії не виявлено, а отже методи масометрії та поляризаційного опору придатні для оцінки залишкового ресурсу трубопроводу без введення додаткових поправок.

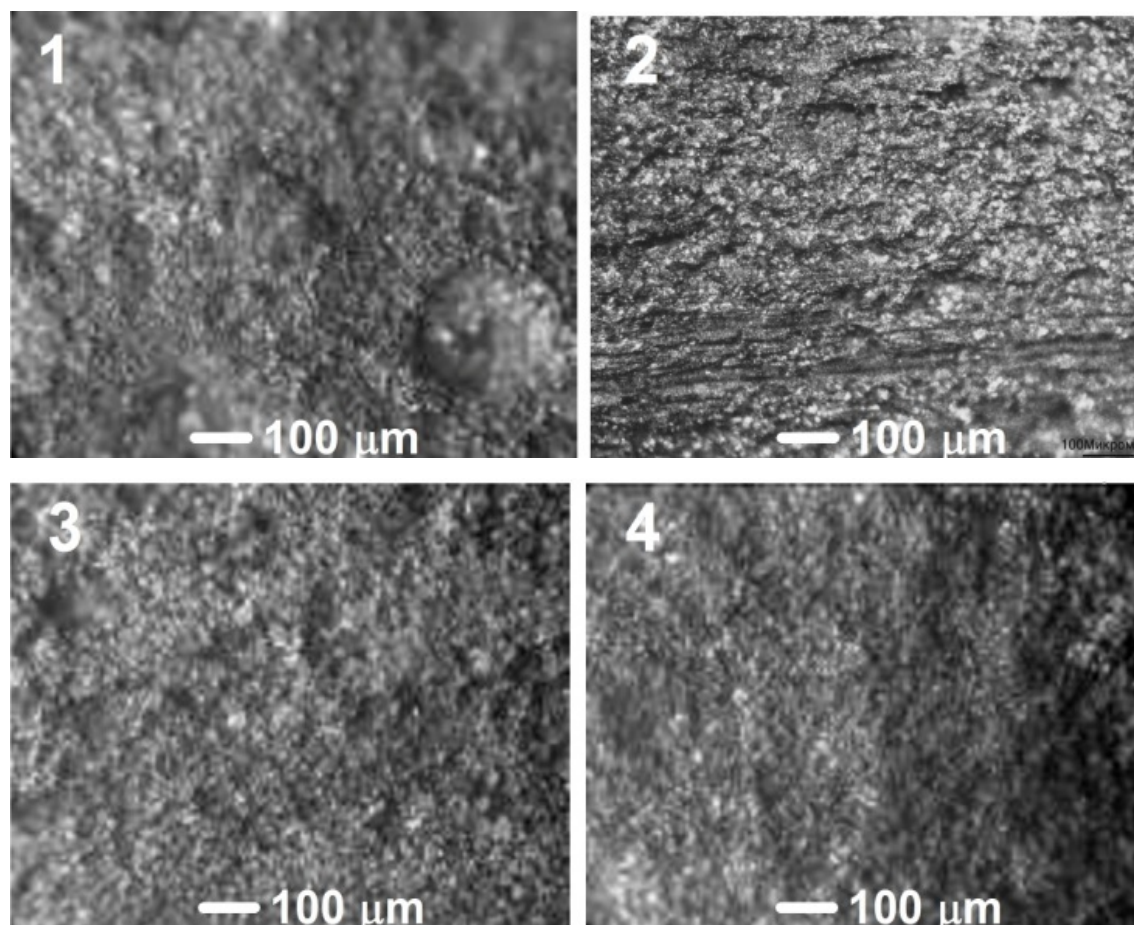


Рисунок 3.16 – Фотографії поверхні зразків після промислових випробувань у системі гарячого водопостачання. Тривалість експозиції, годин: 1 – 1000; 2 – 2000; 3 – 3000; 4 – 4000. Збільшення  $\times 145$ .

### Висновки до розділу 3

1. В процесі корозії у водному нейтральному середовищі на поверхні електродів датчика корозії утворюються електрохімічно активні продукти корозії, що здатні вступати в електрохімічні перетворення при накладанні

зовнішньої поляризації, зокрема при визначенні поляризаційного опору гальваностатичним методом. Розходження між даними методу поляризаційного опору та масометрії може досягати 3 разів. Склад та електрохімічна активність продуктів корозії залежить від умов та тривалості експлуатації датчика. Найвища електрохімічна активність спостерігається в холодній водогінній воді. Зростання температури та швидкості потоку призводить до зниження електрохімічної активності продуктів корозії заліза та їх впливу на визначення поляризаційного опору.

2. Електрохімічна активність продуктів корозії зумовлена перебігом окисно-відновних процесів за участі оксигідроксидів заліза:  $\beta$ - та  $\gamma$ -FeOOH. Наявність цих сполук підтверджена методом ІЧ-спектроскопії. Контроль електрохімічної активності продуктів корозії та її вплив на визначення поляризаційного опору здійснюється за величиною потенціалу електрода. Так, при наявності електрохімічно активних продуктів корозії потенціал електроду знаходиться на рівні  $-440$  мВ/ХСЕ, тоді як зниження електрохімічної активності внаслідок утворення  $\alpha$ -FeOOH веде до підвищення потенціалу до  $-380$  мВ/ХСЕ.

3. Термодинамічний аналіз показав, що сполуки тривалентного заліза, утворені на поверхні сталі в ході корозії у водному нейтральному середовищі ( $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{тв.})}$ , FeOOH), можуть виступати деполіаризаторами. Проте, швидкість корозії сталі в їх присутності помітно не зростає, оскільки концентрація активних іонів  $\text{Fe}^{3+}$ , здатних оксинити залізо, визначається швидкістю доставки кисню до поверхні шару залізоокисних сполук.

4. Корозія сталі у воді господарсько-питного призначення має суцільний рівномірний характер у холодній воді, який змінюється на суцільний нерівномірний у гарячій воді. В цих умовах визначення швидкості корозії методом поляризаційного опору не потребує застосування додаткових поправочних коефіцієнтів для врахування можливої локалізації корозійного процесу.



## РОЗДІЛ 4. ІНГІБІТОРИ КОРОЗІЇ ТА НАКИПОУТВОРЕННЯ ДЛЯ СИСТЕМ ТЕПЛОДОПОСТАЧАННЯ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ПЕРЕРОБКИ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

В Україні широко розвинений агропромисловий сектор. Культурні рослини безпосередньо вирощуються та надходять на підприємства харчової промисловості задля отримання певних продуктів харчування, таких як олія, цукор і т.д. Відходи таких промислових підприємств можна використовувати як сировину, для отримання інгібіторів накипоутворення та корозії.

Харчова та сільськогосподарська продукція переробної промисловості утворює велику кількість побічних продуктів, що містять нетоксичні органічні речовини. Отже, використання агропродовольчих відходів як відновлюваного джерела інгібіторів накипу та корозії для закритих водооборотних систем є перспективною альтернативою існуючим синтетичним реагентам. Для впровадження такої технології необхідно дослідити рослинні відходи сільського господарства та харчової промисловості, як потенційні джерела інгібіторів накипу та корозії. Три джерела відходів переробки були обрані для пошуку природних інгібіторів, а саме відходи виробництва харчового масла – шрот рапсу (*Brassica Napus*), жом з відходів цукрового виробництва (*Beta vulgaris Saccharifera*) і кормів редьки (*Raphanus Sativus*).

### 4.1. Склад екстрактів продуктів переробки рослинної сировини

Ідентифікацію та кількісну оцінку основних сполук у спиртовому екстракті шроту ріпаку проводили методом газової хроматографії та мас-спектрометрії. При дослідженні компонентного складу екстракту шроту ріпаку в індивідуальному стані виділено та ідентифіковано близько 20 сполук (табл. 4.1). Хроматограма ізопропанольного екстракту шроту ріпаку представлена на рисунку 4.1.

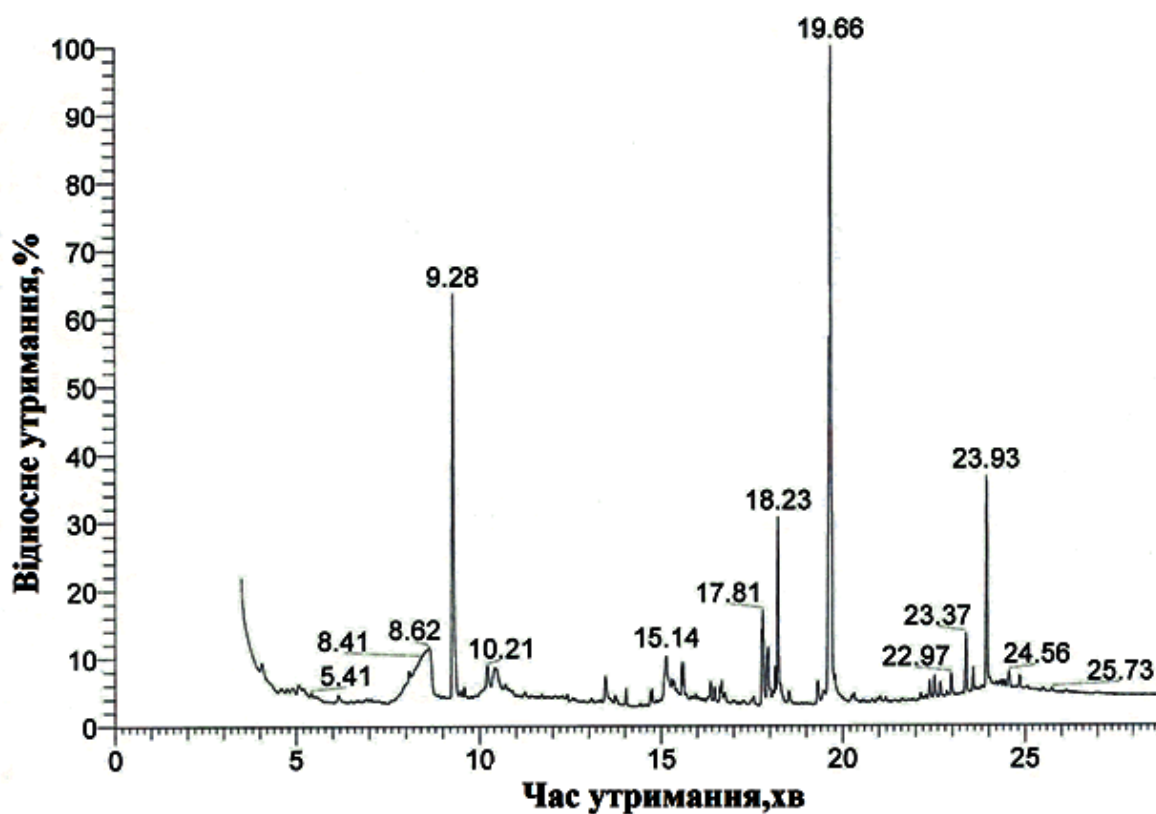


Рисунок 4.1 – Хроматограма ізопропанольного екстракту шроту ріпаку.

Серед ідентифікованих сполук домінують глікозиди (29 %): сахароза, гуанозин, ксантозин; бузковий альдегід (13,5%), кетон – 3,5-диметоксиацетофенон (17,3%), фітостерини ( $\beta$  і  $\gamma$ -ситостерол, кампестерол) (4,6%), а також насичені і ненасичені жирні кислоти, які представлені пальмітиноюю (гексадеканова), олеїноюю (цис-9-октадеценева кислота), лінолевою (октадекадієнова) і оцтовою кислотами (21 %). В несуттєвій кількості присутні алкалоїди, а саме піролідин, 1-(1-оксо-7,10-гексадекадієнілу) та 2-піролідин, 1-(9-октадеценілу), терпени: ергоста-5,22-дієн-3-ол та стігмастан-3,5-дієн.

Газову хромато-мас-спектрометрію використовували для ідентифікації органічних сполук, що містяться в екстракті макухи редьки. Спектри газової хромато-мас-спектрометрії показують характеристичні піки (рис. 4.2), які розшифровані в таблиці 4.2.

Таблиця 4.1 – Компонентний склад та відносна кількість сполук екстракту шроту ріпаку за результатами газової хромато-мас-спектрометрії.

№	Назва компоненту	Час витримки t хв	Кількісний склад, %
1.	гуанозин	8,41	10,4
2.	сахароза	8,57	1,2
3.	ксантозин	8,62	4,3
4.	3,5-диметоксиацетофенон	9,28	28,3
5.	бузковий альдегід	10,21	20,5
6.	оцтова кислота	10,56	1,6
7.	n-циклогексил-4-гідроксибутирамід	15,14	1,6
8.	піролідин, 1 - (1-оксо-7,10-гексадекадиєніл)	16,63	0,8
9.	2-піролідин, 1 - (9-октадеценіл)	16,67	0,9
10.	гексадеканова кислота	17,81	4,8
11.	октадекадієнова кислота	18,23	4,1
12.	цис-9-октадеценова кислота	19,66	12,2
13.	стеаринова кислота	19,75	2
14.	етанамін, 2,2'-оксибіс [N,N-диметил]-	22,97	0,8
15.	7-дигідродіосгенін	23,01	2
16.	кампестерол	23,37	1
17.	γ - ситостерол	23,93	1
18.	β-ситостерол	24,56	1,1
19.	ергоста-5,22-дієн-3-ол	24,58	2,4

Структурні формули молекулярних домінуючих сполук, виявлених у досліджуваному екстракті макухи редьки, представлені в таблиці 4.3. Антоціанідини, включаючи ціанідин (6,7 %) та пеларгонідин (6,9 %), ізотіоціанати, такі як 3-(метилтіо)пропіл ізотіоціанат (іберверин) (4,2 %), 4-пентенил ізотіоціанат (8,3 %), 4-метилпентил ізотіоціанат (3,1 %), 3-бутеніл ізотіоціанат (3,9 %), 4-(метилтіо)-3-бутенілізотіоціанат (5,2 %), 4-(метилтіо)бутил ізотіоціанат (еруцин) (6,4 %), 5-(метилтіо) пентилізотіоціанат

(бертероїн) (6,9 %) та L-сульфорафану (1,1 %) були виявлені в екстракті макухи редьки. У зразку цього екстракту у великих кількостях виявлено 4-пентенил ізотіоціанат та 5-(метилтіо) пентилізотіоціанат. Інші основні сполуки, включаючи фенольні похідні, такі як пірогалол, ванілова та галова кислоти, евгенол, також були виявлені разом із деякими жирними кислотами у значній кількості (8,9 %).

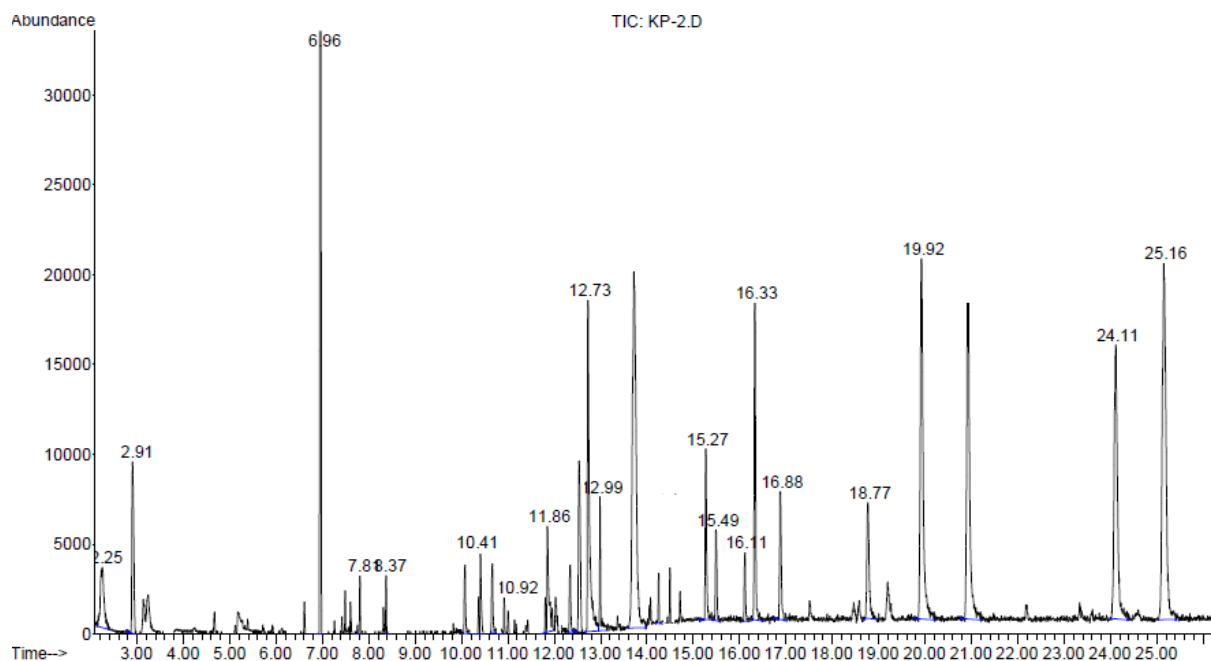


Рисунок 4.2 – Спектри хромато-мас-спектрометрії екстракту редьки.

Аналіз газової хроматографії екстракту м'якоті цукрового буряка виявив наявність шести сполук, які наведені в таблиці 4.4. Максимальна кількість компонента, присутнього в екстракті м'якоті цукрового буряка – це цукрова кислота (36,9%) та сахароза (11,2%). Ці сполуки становили понад 48% від загальної кількості сполук в екстракті.

Таблиця 4.2 – Склад екстракту макухи з редьки за даними хромато-мас-спектрометрії.

№	Назва компоненту	Час витримки t хв	Кількісний склад, %	Молекулярна маса, г/моль
1.	3-(Methylthio)propyl isothiocyanate(iberverin)	2,91	4,2	147,01
2.	pyrogallol acids	3,02	2,9	126,03
3.	4-pentenyl isothiocyanate	6,96	8,3	127,04
4.	4-methylpentyl isothiocyanate	7,31	3,1	143,07
5.	Undecane	10,02	1,9	156,18
6.	Eugenol	10,41	2,5	164,08
7.	Vanillic acid	10,62	2,8	168,04
8.	Dodecane	10,92	1,0	170,33
9.	3-butenyl isothiocyanate	11,86	3,9	113,18
10.	4-(methylthio)-3-butenyl isothiocyanate	12,42	5,2	159,01
11.	4-(methylthio)butyl isothiocyanate (erucin)	12,73	6,4	161,03
12.	Gallic acid	12,99	2,7	170,02
13.	5-(methylthio)pentyl isothiocyanate (berteroin)	13,78	6,9	175,04
14.	L-Sulforaphane	14,24	1,1	177,02
15.	Dextrose	15,27	3,7	180,15
16.	Tridecane	15,49	1,9	184,21
17.	Dodecanoic acid (lauric acid)	16,11	0,8	200,31
18.	Cyanidin	16,33	6,7	287,24
19.	Hexadecenoic acid (palmitic acid)	18,77	2,2	256,24
20.	Pelargonidin	19,92	6,9	271,24
21.	Octadecanoic acid	21,00	5,9	356,31
22.	Methyl linoleate	24,11	5,1	294,50
23.	Sophorose	25,16	7,1	342,30

Таблиця 4.3 – Хімічні структури основних складових екстракту редьки.

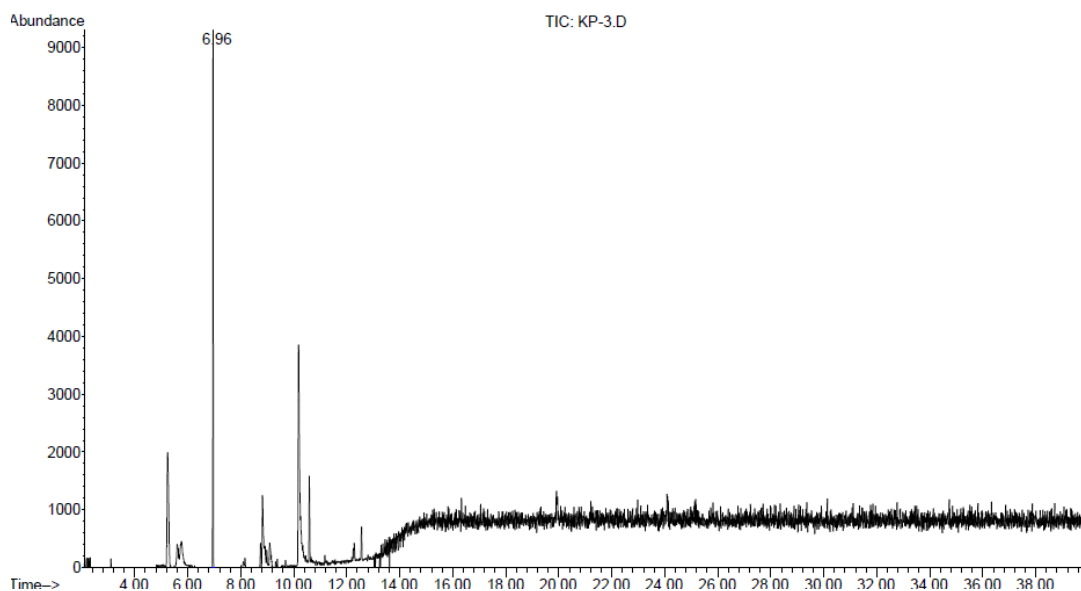
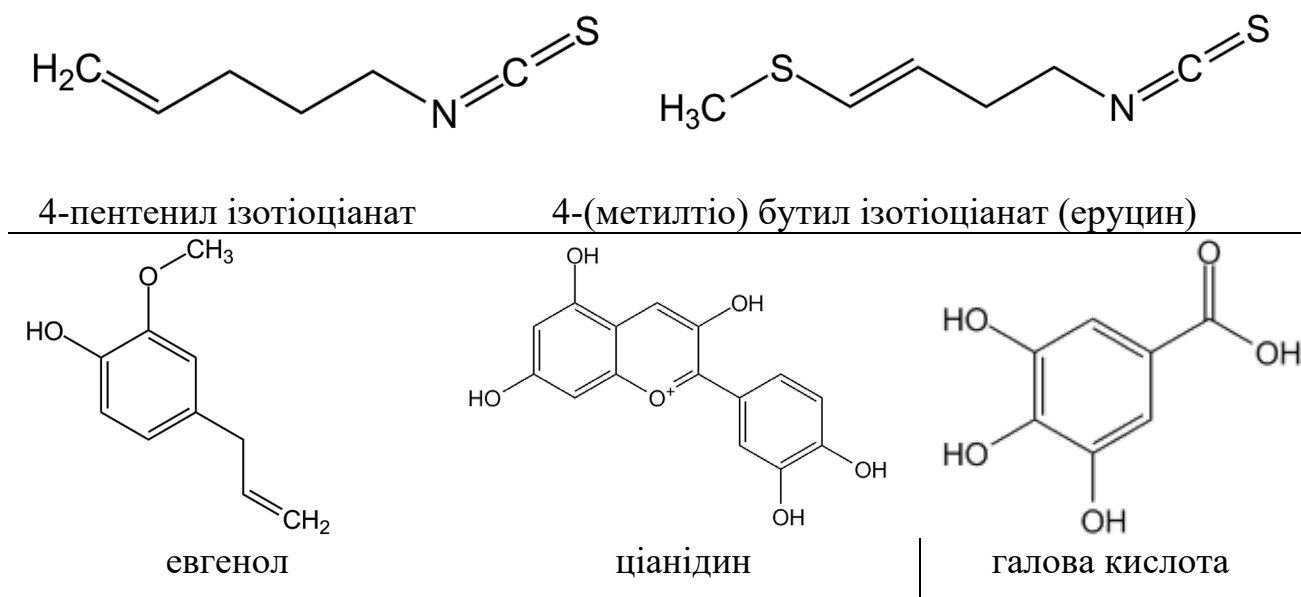


Рисунок 4.3 – Хромато-мас-спектрометрія екстракту м'якоті цукрового буряка.

Таблиця 4.4 – Склад екстракту м'якоті цукрового буряку за даними аналізу хромато-мас-спектрометрії.

№	Назва компонента	Кількісний склад, %
1	1-метил-4-(проп-1-ен-2-іл)циклогекс-1-ен	3,7
2	(2S, 3R, 4S, 5R)-2,3,4,5-тетрагідрокси-6-оксо-гексанова кислота	36,9
3	(E)-3-(4-гідрокси-3-метоксифеніл) проп-2-енова кислота	4,4
4	Сахароза	11,2

#### **4.2. Застосування рослинних екстрактів в якості інгібіторів корозії та накипоутворення для систем водопостачання**

В промислових процесах водопідготовки для попередження утворення накипу зазвичай використовують синтетичні інгібітори, які включають в себе фосфати і поліфосфати, фосфатні ефіри, органічні фосфати, поліакрилати, а також різні інші полімери фосфатів, карбоксилатів та сульфатів. В останні роки використання вищенаведених хімічних сполук як інгібіторів накипу було обмежено вимогами екології та охорони здоров'я. Внаслідок чого багато досліджень звернулися до нових інгібуючих рецептур, біосумісних, названих як «зелені інгібітори». На виконання зазначеної ініціативи екстракти обраних відходів агропромислового комплексу були перевірені в якості інгібіторів корозії та накипоутворення для систем теплопостачання та гарячого водопостачання.

На рисунках 4.4-4.6 наведені отримані хроноамперометричні криві для екстрактів редьки, цукрового буряка та рапсу відповідно. Екстракти додавали до розчину в концентраціях 1 та 10 мл/л. Усі криві демонструють схожу тенденцію зменшення струму завдяки кристалізації карбонатів на поверхні сталі, однак, залежність струму від часу відрізняється в залежності від природи екстракту та його концентрації.

Екстракт редьки при концентрації 1 мл/л уповільнює кристалізацію карбонату кальцію, а при концентрації 10 мл/л величина залишкового струму після 4000 с залишається на рівні 30% вихідного струму. Додавання у воду екстракту цукрового буряка в обох випробуваних концентраціях 1 та 10 мл/л призводить до повільнішого зменшення струму, однак струм в кінці процесу кристалізації майже такий, як у водопровідній воді. Екстракт рапсу в концентрації 1 мл/л не змінює ходу хроноамперометричної кривої, в порівнянні з кривою, отриманою у водопровідній воді. При більш високій концентрації екстракту шроту рапсу – 10 мл/л, струм залишається високим протягом усього випробування, що є свідченням гальмування кристалізації карбонату кальцію.

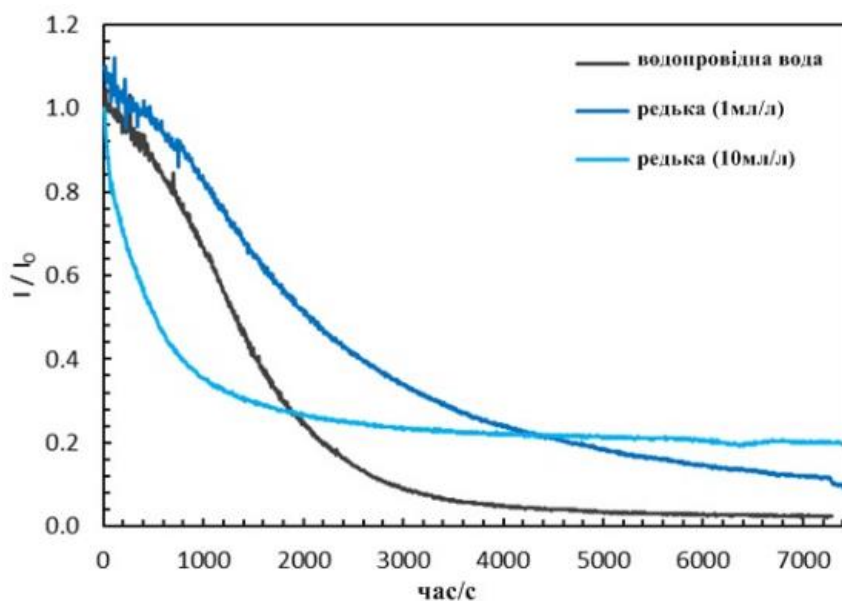


Рисунок 4.4 – Хроноамперограма катодної поляризації сталі у водопровідній воді в присутності екстракту редьки.

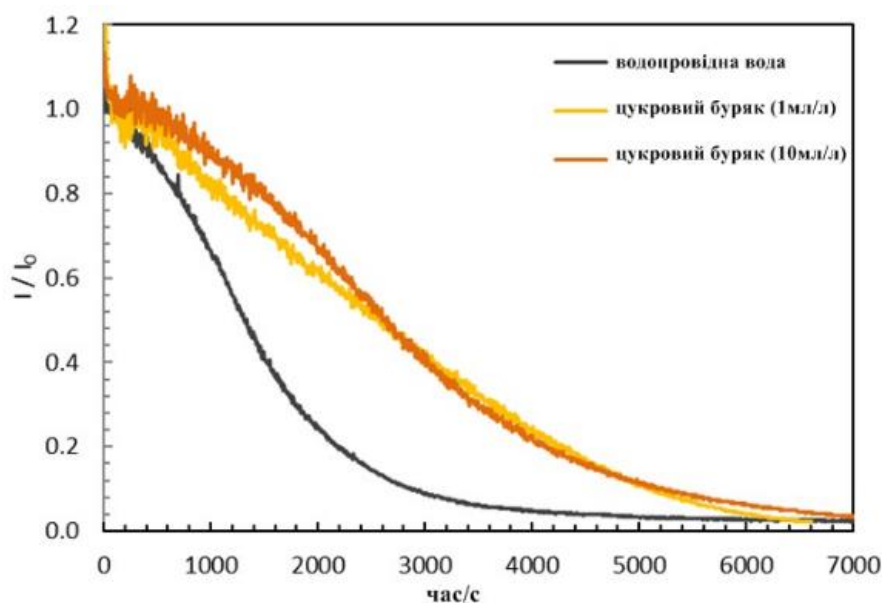


Рисунок 4.5 – Хроноамперограма катодної поляризації сталі у водопровідній воді в присутності екстракту цукрового буряка.

Розгляд значень питомої маси осаду показує, що всі випробувані екстракти при концентрації 1 мл/л не зменшують масу накипу на поверхні. Маса відкладень навіть трохи більша порівняно з водопровідною водою внаслідок осадження плівки інгібітора на поверхні. При випробуваннях



екстрактів редьки та ріпаку в концентрації 10 мл/л практично не було виявлено зміни у масі електродів за час випробування. Це дозволяє стверджувати, що вказані екстракти перешкоджають кристалізації карбонату кальцію. В ході випробувань екстракту м'якоти цукрового буряка в концентрації 10 мл/л було виявлено, що питома маса осаду така ж, як і у водопровідній воді, отже даний екстракт не запобігає накипоутворенню.

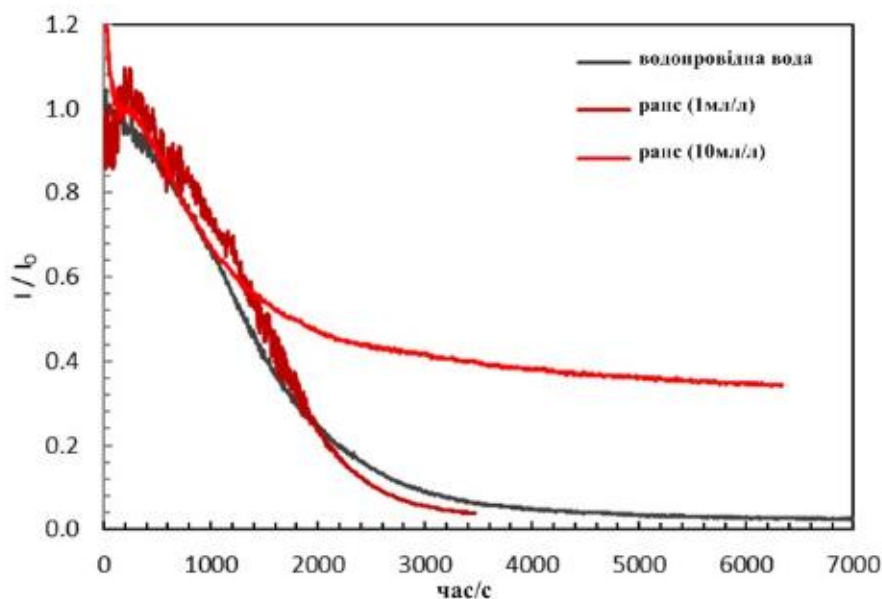


Рисунок 4.6 – Хроноамперограма катодної поляризації сталі у водопровідній воді в присутності екстракту рапсу.

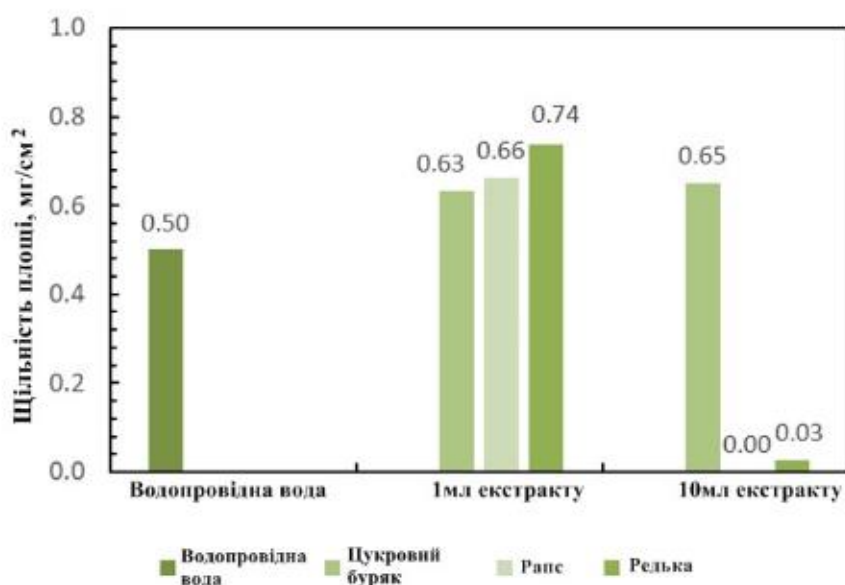


Рисунок 4.7 – Вплив концентрації екстрактів на питому масу накипу.

Визначені значення пористості накипу добре узгоджується із питомою масою осаду. В концентрації 1 мл/л значення пористості залишається близьким до значень, отриманих у водопровідній воді, окрім значення пористості отриманого з додаванням екстракту редьки, яке було вище 6 %. При концентрації 10 мл/л як в екстрактах редьки, так і в екстрактах ріпаку пористість становить близько 20 %, що означає слабкі блокуючі властивості шару накипу. При використанні екстракту на основі цукрового буряка, пористість залишається такою ж, як і у водопровідній воді, тобто екстракт буряку із цим параметром не гальмує утворення накипу.

Час накипоутворення  $t_s$  – важливий параметр, який характеризує процес кристалізації. При дослідженні екстракту на основі цукрового буряка встановлено, що час кристалізації збільшується майже у 2 рази порівняно з водопровідною водою, однак це не впливає на кількість осадженого карбонату кальцію. Екстракт ріпаку навпаки не змінює часу кристалізації порівняно з водопровідною водою, але значно зменшує кількість осадженого накипу. Екстракт редьки в концентрації 1 мл/л збільшує час кристалізації на 50 % до 3600 с, але при збільшенні концентрації до 10 мл/л час кристалізації зменшується до 1000 с.

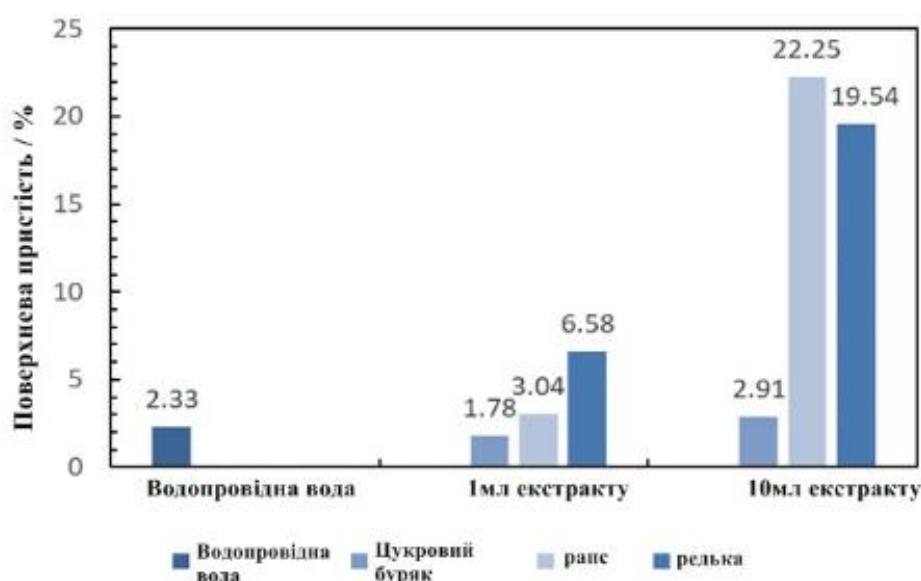


Рисунок 4.8 – Вплив концентрації екстракту на пористість накипу.

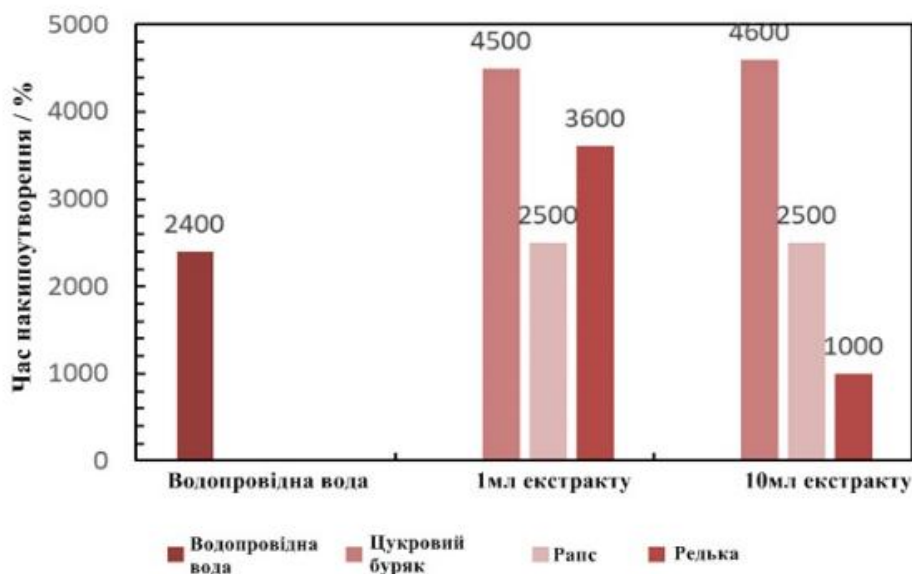


Рисунок 4.9 – Вплив концентрації екстракту на час накипоутворення.

Зменшення часу накипоутворення та відсутність шару накипу на поверхні металу означає, що екстракти є інгібіторами утворення накипу. Найбільш ймовірно компоненти екстракту утворюють бар'єрний шар на сталевій поверхні, що блокує поверхню від осадження карбонату кальцію, а також зменшує доступ кисню до поверхні в ході катодної поляризації.

Екстракти відходів рослинної сировини складаються з чисельних природних органічних сполук. Через багатокomпонентний хімічний склад цих екстрактів досить важко виділити окремі компоненти, що обумовлюють їх протинакипну ефективність. Але різниця в ефективності інгібування осадження накипу між трьома екстрактами пояснюється їх різним складом. Сполуки, що містять неспарені електрони і спряжені системи  $\pi$ -зв'язків, можуть відповідати за процеси адсорбції на поверхні сталі та запобігати утворенню накипу. Збільшення кількості функціональних груп, що містяться в молекулах основної частини екстрактів, покращує їх здатність до адсорбції і, відповідно, протинакипну дію певного екстракту.

Гальмування накипоутворення, що спостерігається при використанні екстракту на основі редьки, пов'язане основним чином із наявністю в екстракті

полісахаридів та фенольних похідних. Також загально визначено, що на протинакипну дію полісахаридів та фенольних сполук впливає як розташування адсорбованих молекул інгібітора на поверхні кристалів, так і ступінь хімічного зв'язку з поверхнею. Екстракт редьки містить органічні компоненти, що характеризуються розгалуженими структурами та наявністю гетероатомних циклів, що містять кисень, сірку та ароматичні кільця з високою електронною густиною. Ця висока густина електронів може сприяти кращій координаційній взаємодії та більш міцному зв'язку між металевою поверхнею та молекулами екстракту редьки. Полісахариди та фенольні сполуки проявляють здатність до поверхневої адсорбції, блокуючи активний ріст на ділянках поверхні, тим самим запобігаючи утворення накипу. Також екстракт редьки містить органічні сполуки, такі як ізотіоціанати.

Досліджено протинакипну і протикорозійну ефективність трьох вказаних екстрактів і при термічній кристалізації карбонату кальцію на сталевій поверхні. Швидкість накипоутворення на поверхні маловуглецевої сталі при нагріванні до 100 °C наведено на рисунку 4.10. Швидкість осадження накипу з водопровідної води складає 7,5 мкг/год·см<sup>2</sup>. На відміну від водопровідної води, при додаванні екстракту редьки швидкість осадження накипу зменшується до 1,6 мкг/год·см<sup>2</sup>, що означає ефективність екстракту редьки проти накипоутворення при термічній кристалізації накипу – 78,7%.

Можливим механізмом гальмування росту накипу може бути утворення розчинних комплексів компонентів екстракту з катіонами кальцію. Такі комплекси запобігають відкладення карбонату кальцію, утримуючи іони кальцію у розчинній формі і запобігаючи сполученню іонів кальцію і карбонату. За даними газової хромато-мас-спектроскопії в екстракті редьки були виявлені такі фенольні похідні, як пірогалол, ванілова та галова кислоти, евгенол, полісахариди.

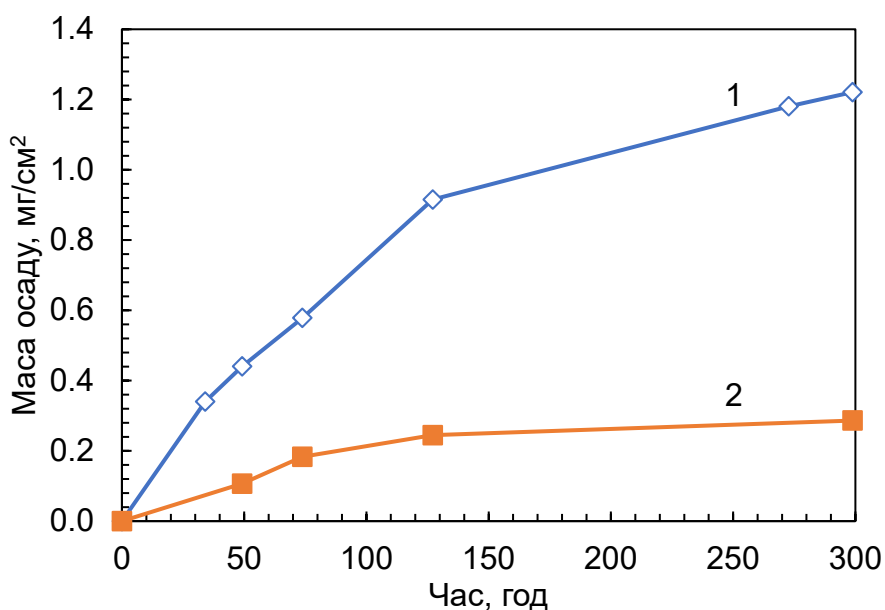


Рисунок 4.10 – Зміна маси осаду накипу з часом при 100 °С в водопровідній воді (1), та з додаванням екстракту редьки в концентрації 10 мл/л (2).

Механізми інгібування накипу екстрактом макухи редьки пов'язані з активними функціональними групами (C=O, –OH, –COOH та N=C=S) основних сполук екстракту. Відомо, що речовини, які мають гідроксильні та/або карбоксильні функціональні групи, які взаємодіють з двовалентними іонами, такими як  $\text{Ca}^{2+}$ , утворюють водорозчинні комплекси з іонами кальцію. Додатково до цього, антоціанідини, молекули яких закінчується карбоксилем, мають більшу площу поверхні, яка може хелатувати з більшою кількістю катіонів  $\text{Ca}^{2+}$ . Отже, потенційно екстракт макухи редьки може запобігти утворенню карбонату кальцію шляхом утворення водорозчинних комплексів.

Інгібування накипоутворення за рахунок комплексотворення між молекулами екстракту і катіонами кальцію визначали за зміною концентрації солей твердості в ході одного дослідження в розчині водопровідної води з різною концентрацією екстракту редьки (рис. 4.11). Було встановлено, що ефективність проти накипу згідно даних зміни твердості становить лише 52%. На відміну від цього, маса осадженого накипу майже в 5 разів нижча, коли до води додавали екстракт. Це означає, що лише утворення термостійкого комплексу не може пояснити ефективність екстракту проти накипу.

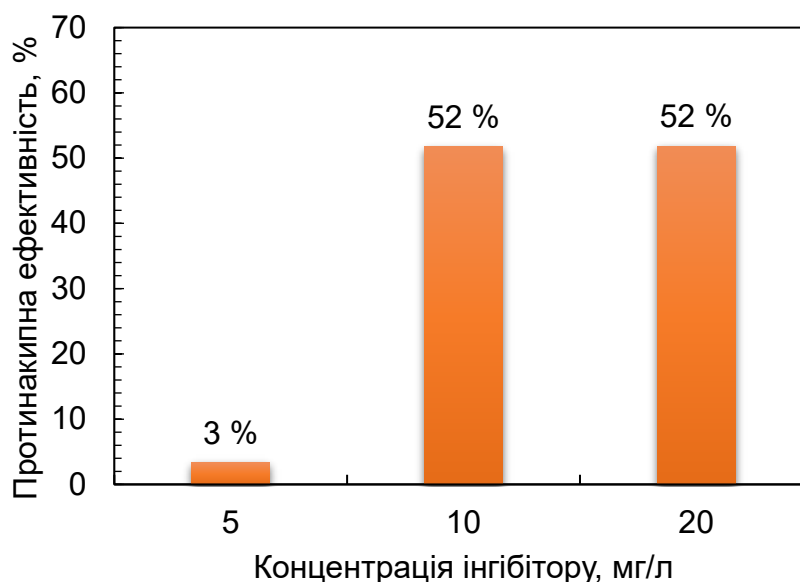


Рисунок 4.11 – Випробування протинакипної ефективності екстракту редьки за зміною твердості розчину в ході термічного осадження накипу.

На рисунку 4.12 зображено залежність маси осаду від тривалості осадження при термічній кристалізації на поверхні маловуглецевої сталі у водному розчині при додаванні екстракту ріпаку. Швидкість осадження накипу з водопровідної води складає  $7,5 \text{ мкг/год}\cdot\text{см}^2$ . Швидкість накипоутворення в присутності екстракту ріпаку така ж, як у водопровідної води, і складає  $7,48 \text{ мкг/год}\cdot\text{см}^2$ . Це означає, що протинакипна ефективність екстракту ріпаку знижується до 0 % при нагріванні до  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , в той час як при електрохімічному осадженні екстракт ріпаку проявляв протинакипну ефективність.

Швидкість накипоутворення при нагріванні до  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  з використанням екстракту буряка наведено на рисунку 4.13. Швидкість накипоутворення при додаванні екстракту буряка становила  $8,6 \text{ мкг/год}\cdot\text{см}^2$ . Це означає, що екстракт буряка є неефективним проти накипоутворення, оскільки накипу осіло навіть більше ніж з водопровідної води без додавання екстракту.

Узагальнюючи дані термічного накипоутворення в присутності екстрактів з відходів агропромислового комплексу можна сказати, що єдиним ефективним екстрактом виявився екстракт редьки. При термічній

кристалізації його протинакипна ефективність становить майже 80 %. В той же час екстракт ріпаку не впливає на осадження накипу, а в присутності екстракту м'якоті цукрового буряка кількість осаду навіть збільшується у порівнянні з водопровідною водою.

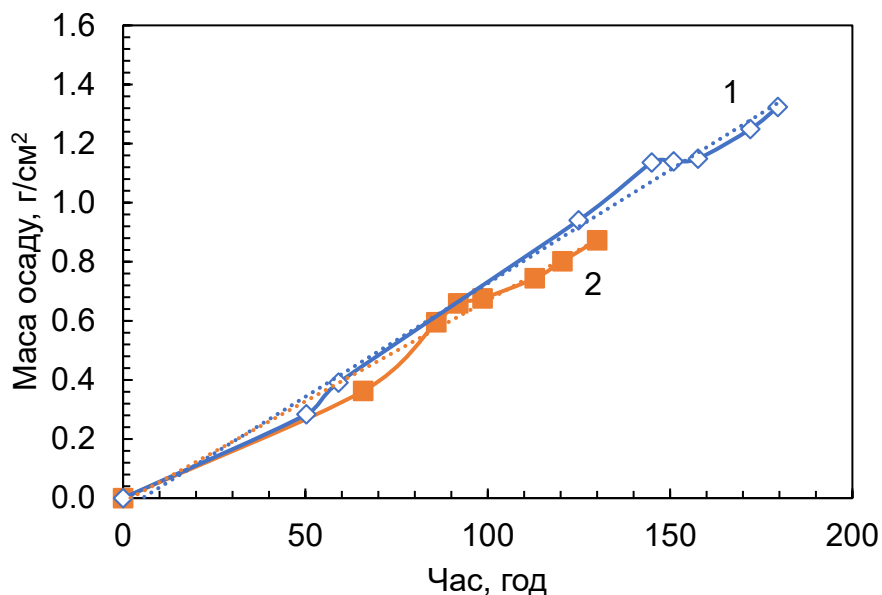


Рисунок 4.12 – Зміна маси осаду накипу з часом при 100°C в водопровідній воді (1), та з додаванням екстракту рапсу в концентрації 10 мл/л (2).

Швидкість корозії маловуглецевої сталі в умовах термічної кристалізації накипу визначали методом поляризаційного опору. Дані залежності швидкості корозії від часу при використанні екстракту редьки наведені на рисунку 4.14. У водопровідній воді швидкість корозії сталі на початку дослідження становить близько 0,8 мм/рік і зменшується з часом кипіння через утворення шару накипу, який діє як дифузійний бар'єр і зменшує подачу кисню до поверхні.

У водопровідній воді з додаванням екстракту редьки швидкість корозії зменшується у перші години та досягає значення 0,2 мм/рік, ефективність гальмування корозії становить 75%. Із збільшенням часу осадження накипу швидкість корозії як у водопровідній воді, так і у водопровідній воді з екстрактом редьки зменшується, однак у водопровідній воді зменшення відбувається швидше, оскільки осідає більший шар накипу. Чим товстіший та

менш пористий шар накипу, тим меншою є швидкість корозії. Після 50 годин кипіння швидкість корозії в обох розчинах збігається на рівні 0,2 мм/рік та продовжує знижуватися до швидкості 0,1 мм/рік.

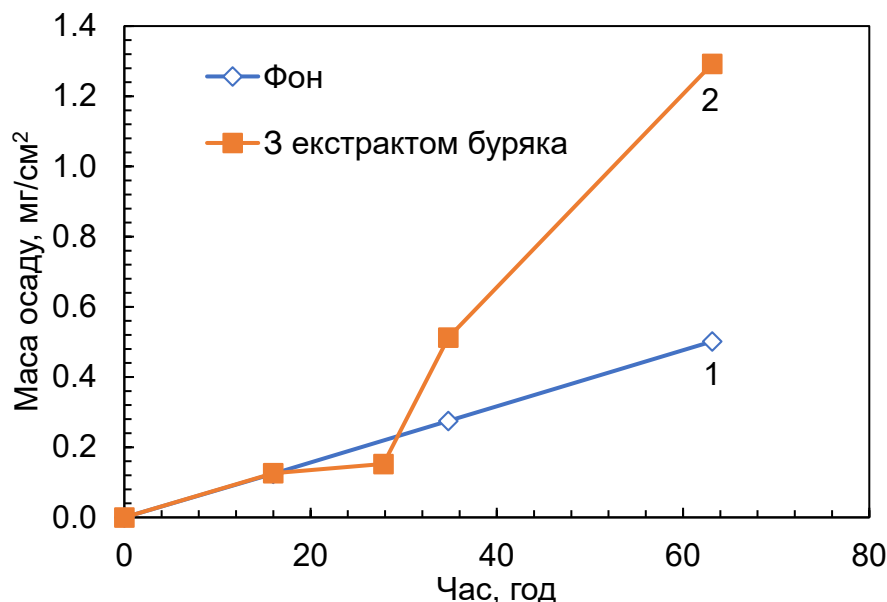


Рисунок 4.13 – Зміна маси осаду накипу з часом при 100°С в водопровідній воді (1), та з додаванням екстракту м'якоти цукрового буряка в концентрації 10 мл/л (2).

На рисунку 4.15 наведено результати визначення швидкості корозії з використанням екстракту ріпаку. У водопровідній воді з додаванням екстракту ріпаку швидкість корозії досягає значення 0,3 мм/рік, ефективність гальмування корозії становить 62,5%. Після 70 годин кипіння швидкість корозії в обох розчинах збігається на рівні 0,2 мм/рік.

Результати визначення швидкості корозії з використанням екстракту буряку наведені на рисунку 4.16. У водопровідній воді швидкість корозії сталі після занурення становить близько 0,6 мм/рік. У водопровідній воді з додаванням екстракту буряку швидкість корозії досягає значення 0,2 мм/рік, ефективність гальмування корозії становить 67%.

Аналізуючи отримані результати можна зробити висновок, що всі три досліджувані екстракти працюють як інгібітори корозії. Згідно з даними



протиінакипної та протикорозійної ефективності найкращим реагентом є екстракт редьки, так як він знижує накіпоутворення на 78,7%, а корозію на 75%.

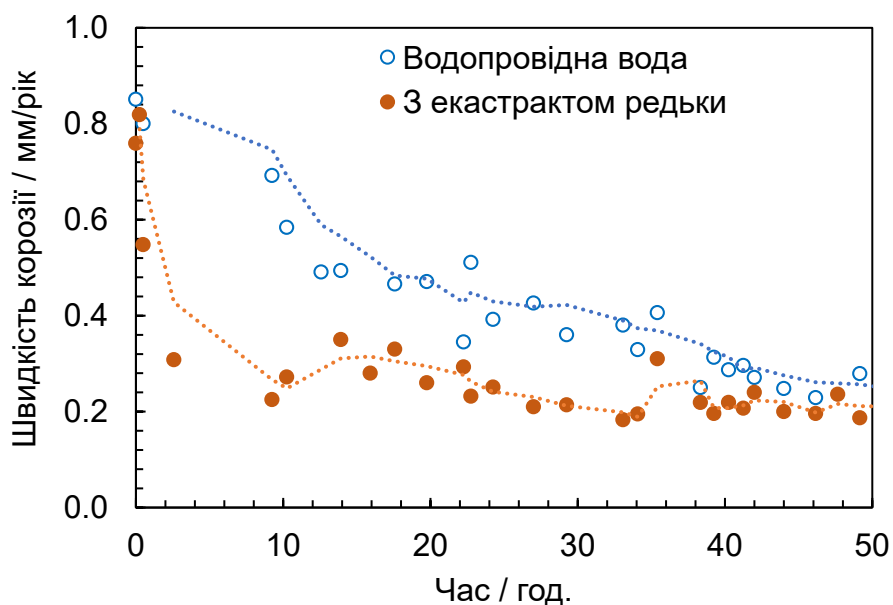


Рисунок 4.14 – Миттєва швидкість корозії, визначена методом поляризаційного опору, при 100 °С в водопровідній воді, та з додаванням екстракту редьки 10 мл/л.

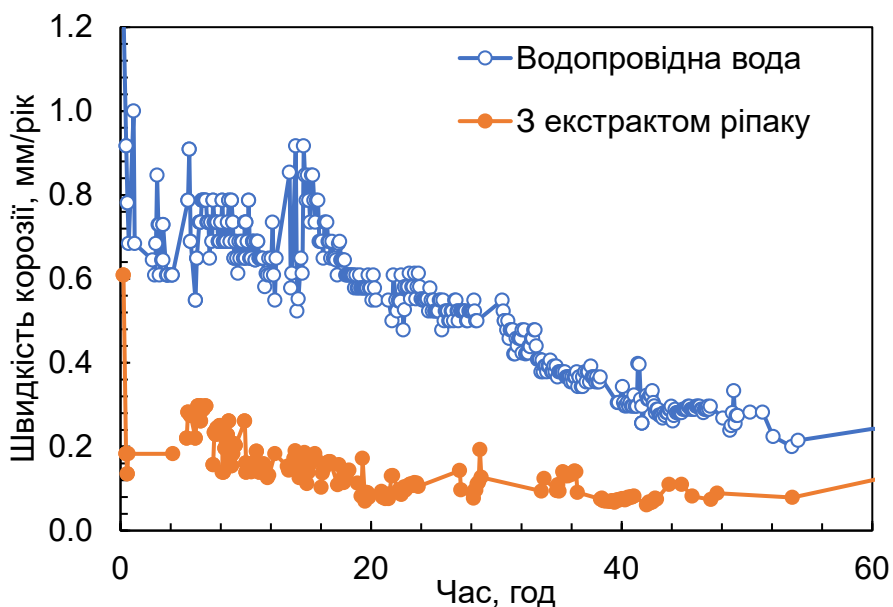


Рисунок 4.15 – Миттєва швидкість корозії, визначена методом поляризаційного опору, при 100 °С в водопровідній воді, та з додаванням екстракту ріпаку 10 мл/л.

Згідно хроноамперометричних кривих, що наведені вище, можна побачити, що при концентрації інгібітору 10 мл/л, коли процес накипоутворення не відбувається, струм зменшується за рахунок утворення поверхневої плівки. Ця плівка складається з компонентів екстракту і виступає, як бар'єр, що захищає сталеву поверхню від іонів кальцію і карбонату та розчиненого у воді кисню.

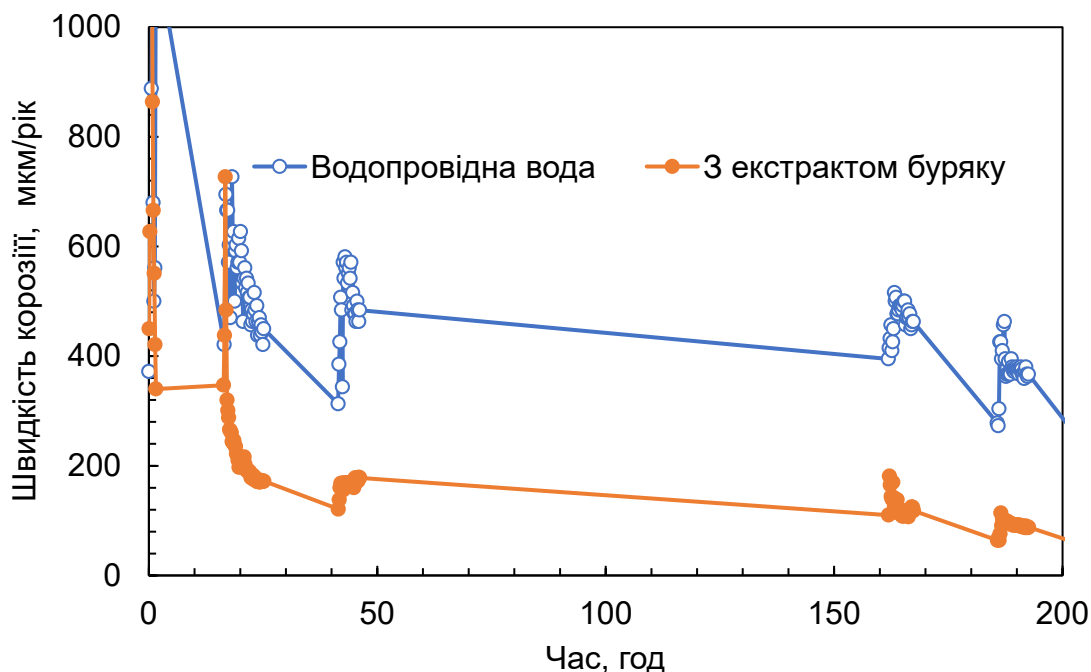


Рисунок 4.16 – Миттєва швидкість корозії, визначена методом поляризаційного опору, при 100 °С в водопровідній воді, та з додаванням екстракту м'якоті буряку 10 мл/л.

Поверхню карбонатного шару, сформованого на поверхні сталі в результаті термічної кристалізації, було досліджено методом растрової електронної мікроскопії. Результати зображень растрової електронної мікроскопії наведено на рисунку 4.17. Накип, утворений з водопровідної води, має рівномірну будову, розміри кристалів 60-80 мкм.

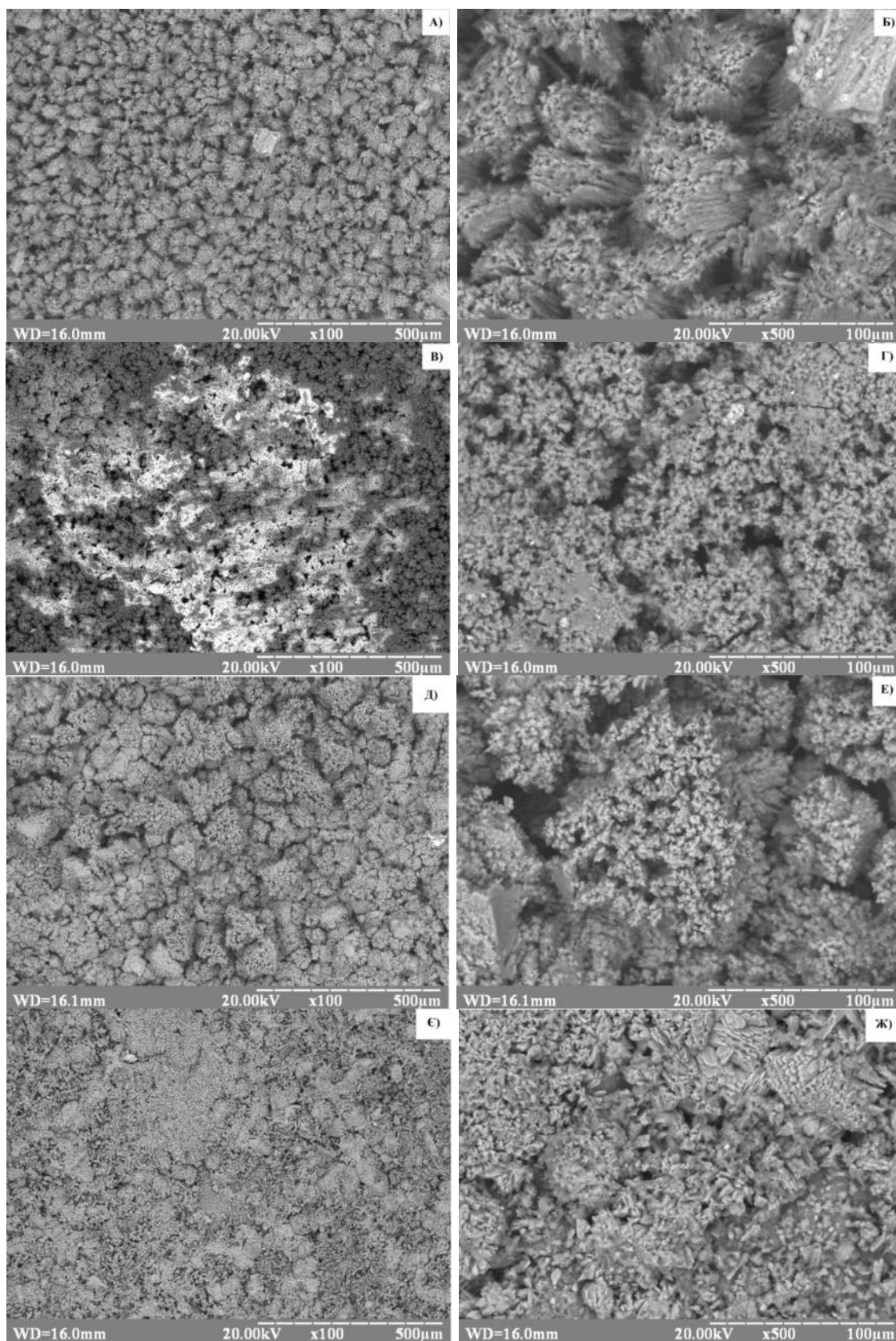


Рисунок 4.17 – Зображення РЕМ поверхні накипу при різному збільшенні:  
 (А), (Б) – водопровідна вода; (В), (Г) – водопровідна вода з 10 мл/л екстракту  
 редьки; (Д), (Е) – водопровідна вода з 10 мл/л екстракту ріпаку;  
 (Є), (Ж) – водопровідна вода з 10 мл/л екстракту буряку.

Накип утворений при додаванні до води екстрактів шроту ріпаку та м'якоті цукрового буряка, має схожу рівномірну структуру, як і накип, що осаджений з водопровідної води без додавання екстрактів. Тобто впливу цих екстрактів на процес накипоутворення за даними електронної мікроскопії також не простежується.

Накип в присутності екстракту редьки має набагато менші кристали, і присутність органічної плівки чітко спостерігається на поверхні. Органічна плівка демонструє ефект накопичення електронів, що виглядає як засвічені ділянки на зображенні. Органічна плівка діє як бар'єрний шар для зменшення постачання кисню та карбонату кальцію, зменшуючи таким чином накипоутворення та корозію.

Утворення на поверхні органічної плівки, що перешкоджає доступу молекул кисню, катіонів кальцію та аніонів карбонату, є результатом осадження компонентів екстракту. Для визначення складових екстракту, що можуть брати участь в утворенні плівки, було проведено аналіз екстракту методом ІЧ-спектроскопії. На рисунку 4.17 наведено ІЧ-спектри для спиртового екстракту шроту редьки. Типова  $C=O$  вібрація карбонових кислот (ванільної та галової кислот) спостерігається як сильно виражена ІЧ-смуга при  $1652\text{ см}^{-1}$ . Смуги при  $1045$  та  $1299\text{ см}^{-1}$  пов'язані з коливаннями  $C-O-C$  в складі глікозидів. Смуги довжиною близько  $2900-2950\text{ см}^{-1}$  пояснюються коливаннями  $C-H$ , включаючи коливання груп  $CH$ ,  $CH_2$  і  $CH_3$ . Інфрачервоне поглинання в спектральному діапазоні від  $1500$  до  $1300\text{ см}^{-1}$  містить вібрації жирних кислот. Піки на  $2938$  та  $2986\text{ см}^{-1}$  можна віднести до симетричного та асиметричного розтягувань зв'язку  $N=C=S$ . Вібрація каркасу піридинового кільця та коливання  $C=N$  вказує на наявність ізотіоціанатів. Результати показують, що екстракт редьки може містити суміші сполук, таких як антоціанідини, ізотіоціанати та фенольні похідні. Ці сполуки можуть сприяти антикорозійним властивостям екстракту.

Для визначення природи органічної плівки накип після осадження аналізували методом ІЧ-спектроскопії (рис. 4.18). Порівняння ІЧ-спектрів

екстракту редьки, шару накипу з водопровідної води та шару накипу після витримки в розчині екстракту редьки показало, що спектри відрізняються між собою. Аналіз піків та сполук, що можна ідентифікувати з ІЧ-спектрів, наведено в таблиці 4.5. Як показує крива 1 (рис. 4.17), піки при 873 та 712  $\text{см}^{-1}$ , можна віднести до коливань кристалічної модифікації  $\text{CaCO}_3$  – кальциту, пік при 1402  $\text{см}^{-1}$  відповідає кристалічній модифікації ватериту. Піки поглинання при 712  $\text{см}^{-1}$ , 870  $\text{см}^{-1}$ , 1402  $\text{см}^{-1}$  зменшується на кривій 2, що вказує на ефективність екстракту проти накипу.

Подовжений пік в діапазоні 1200-1400  $\text{см}^{-1}$  свідчить, що фенольні сполуки та ізотіоціанати адсорбувались на поверхні сталі. Це вказує на те, що, ймовірно, ці сполуки можуть бути відповідальними за гальмування осадження накипу.

Таблиця 4.5 – Аналіз даних ІЧ-спектроскопії: екстракт шроту редьки (1), шар накипу (2) та шар накипу, утворений в присутності екстракту шроту редьки (3).

Хвильове число ( $\text{см}^{-1}$ )			Можливі групи
екстракт шроту редьки	шар накипу в присутності екстракту	шар накипу	
3291		-	О-Н/Н-Н
2981, 2902		-	Аліфатичні, ароматичні С-Н або N=C=S
1456, 1417, 1639		-	С=О чи С=N
1084, 1384, 1326, 1273		-	С-О-С
-	2336	-	С=C
-	716	713	Кальцит
-	873	870	
-	1402	1400	Ватерит

Смуги поглинання в діапазоні 2200-2400  $\text{см}^{-1}$  відносяться до типів полімерних зв'язків ((C = C) коливальна вібрація). Як відомо, ізотіоціанати є

гетерокумуленами з електрофільним центром на атомі вуглецю. Тому для них характерні реакції нуклеофільного приєднання. Для багатьох гетерокумулів реакції [2 + 2]-циклоприєднання з утворенням чотиричленних циклів є традиційними. В результаті ізоціанати димеризуються, утворюючи уретіони. Таким чином, утворення частково полімеризованого типу плівки спричиняє протинакипну дію екстракту шроту редьки.

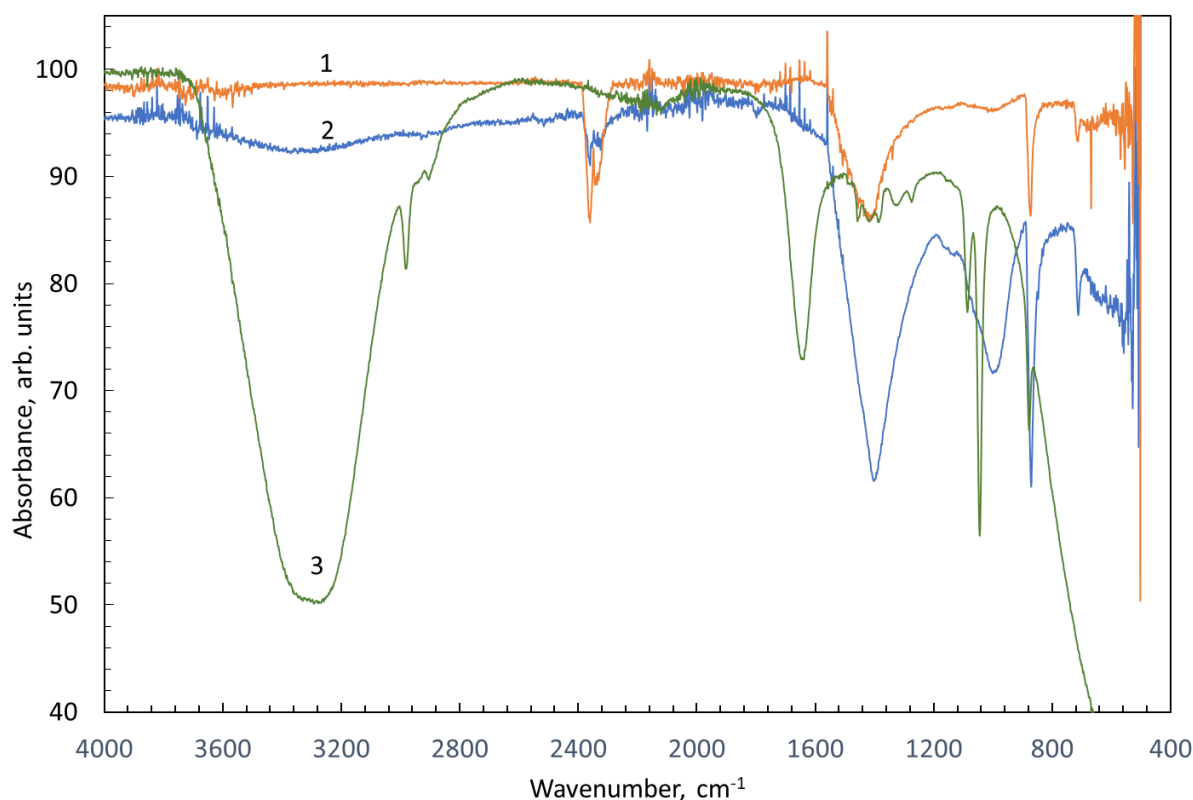


Рисунок 4.18 – ІЧ-спектри кристалічного карбонату кальцію, вирощеного у відсутність (1) та у присутності екстракту шроту редьки (2) та ІЧ-спектр екстракту шроту редьки (3).

Механізми інгібування накипу екстрактом шроту редьки пов'язаний як з утворенням захисної плівки на поверхні сталі компонентами екстракту – ізоціанатами та насиченими жирними кислотами, так і з утворенням водорозчинних комплексів похідних фенолу (пірогалолу, ваніліну і галової кислоти, евгенолу та полісахаридів) з двовалентними іонами  $\text{Ca}^{2+}$ . Дослідження процесів формування накипу та механізму інгібування корозії

компонентами екстракту шроту редьки показало, що завдяки багатокомпонентному складу він забезпечує комплексоутворюючу здатність з іонами кальцію та здатний до абсорбції на поверхні сталі, що запобігає утворенню кристалів накипу карбонату кальцію та ефективно забезпечує інгібування корозії.

### **4.3 Вплив екстракту шроту ріпаку на корозію сталі у водних оборотних системах**

Розгляд протинакипних та протикорозійних властивостей екстрактів з відходів переробки ріпаку, редьки та цукрового буряку показав, що екстракт шроту рапсу може бути ефективно використаний як інгібітор корозії в умовах нагрівання води нижче температури 100 °С. Такі умови реалізуються на квартальних котельних, що забезпечуються теплом декілька багатоквартирних будинків, школу або дитячий садочок. На таких котельнях не встановлюються деаераційні колонки для видалення кисню з води, тому пошук ефективного і безпечного реагенту для таких систем є актуальним.

Було досліджено застосування екстракту шроту ріпаку як інгібітора корозії сталі у водопровідній воді. Ріпак (*Brassica napus*) є однією із найбільших поширених комерційних сільськогосподарських рослин, що використовується у виробництві олії. Шрот ріпаку містить велику кількість органічних речовин, що легко вилучаються шляхом екстракції.

Результати визначення швидкості корозії методом масометрії наведені на рисунку 4.19. Швидкість корозії у водопровідній воді становить 0,065 мм/рік і зменшується в інгібованому розчині до 0,004 мм/рік. Ефективність інгібування залежить від концентрації інгібітору. Поверхня зразків, вилучених з водопровідної води, була покрита коричневими продуктами корозії, в той час як видимих продуктів корозії в інгібованому розчині не спостерігалось.

Полярizaційні вимірювання проводили для встановлення сповільненої реакції, що визначає швидкість корозії (рис. 4.20). Крива катодної поляризації,

знята відразу після занурення сталі в розчин для випробувань, демонструє типовий хід відновлення кисню на граничному струмі  $130 \text{ мкА/см}^2$ . Зі збільшенням тривалості експозиції значення граничного струму зменшується і, нарешті, досягає  $6,5 \text{ мкА/см}^2$  через 48 год. Анодна поляризаційна крива залишається незмінною протягом усієї тривалості експозиції, тобто на хід анодного розчинення інгібітор не впливає. Отже, додавання екстракту шроту рапсу зменшує швидкість корозії сталі, утворюючи дифузійний бар'єр на поверхні металу. Однак найвища блокуюча здатність поверхневої плівки досягається лише на третій день впливу (48 год).

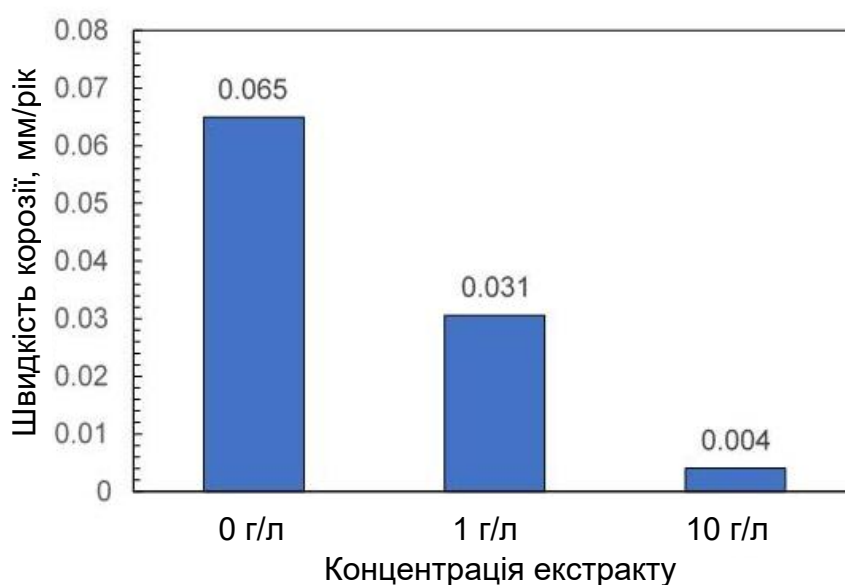


Рисунок 4.19 – Результати методу масометрії сталі Ст20 у водопровідній воді з екстрактом шроту ріпаку як інгібітора корозії при  $16 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Метод поляризаційного опору був використаний для дослідження залежності швидкості корозії від часу в ході експозиції в інгібованому та неінгібованому розчинах. Відповідні залежності наведені на рис. 4.21. У неінгібованому розчині швидкість корозії зменшується після занурення, досягаючи значення  $0,07 \text{ мм/рік}$  через 20 год і незначно зростає до  $0,08 \text{ мм/рік}$ , зі збільшенням часу експозиції. У інгібованому розчині швидкість корозії не зменшується відразу після занурення зразків. Протягом перших 20 годин експозиції швидкість корозії становить лише  $0,08 \text{ мм/рік}$ , що відповідає рівню,



досягнутому в неінгібованому розчині. Лише через 40 год швидкість корозії остаточно зменшується, досягаючи мінімуму 0,03 мм/рік. Така часова залежність означає, що формування бар'єрного шару на поверхні є безперервним процесом, який вимагає щонайменше 40 годин.

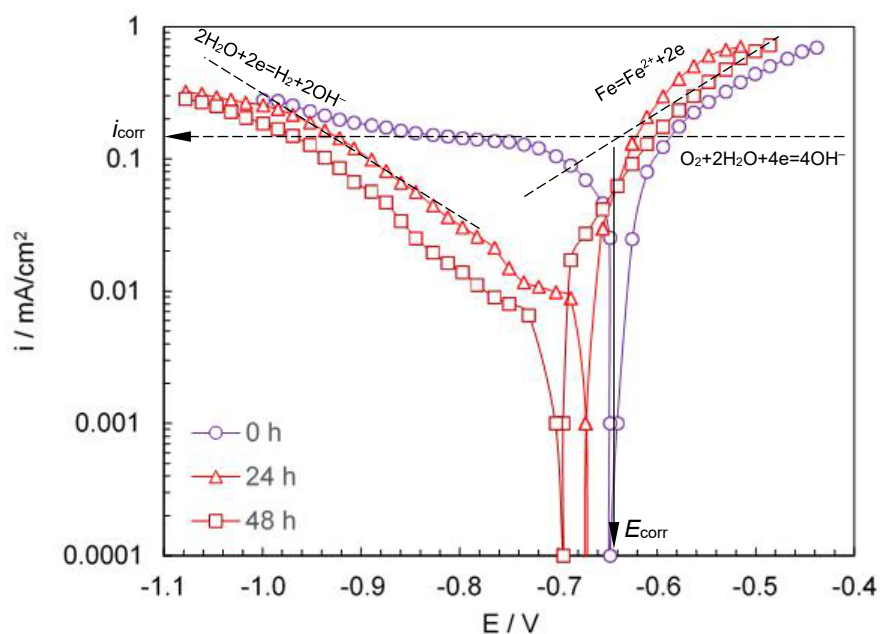


Рисунок 4.20 – Поляризаційні криві сталі Ст20 у водопровідній воді з екстрактом шроту ріпаку як інгібітора корозії при 16 ° С після різного терміну експозиції.

Екстракт шроту ріпаку – це складний продукт, що містить більше 20 індивідуальних речовин (таблиця 4.1), тому можна очікувати зміни його складу після потрапляння у воду. Основні інгібуючі компоненти можуть не існувати в екстракті, але можуть утворюватися після додавання екстракту у воду. Для перевірки цієї гіпотези інгібітор додавали до розчину за 48 год до занурення електродів. Після занурення електродів у такий розчин швидкість корозії різко падає, досягаючи мінімуму 0,02 мм/рік менше ніж за 5 хвилин. Це доводить, що основний внесок у захисну здатність вносять речовини, які утворюються при реакції екстракту з водою.

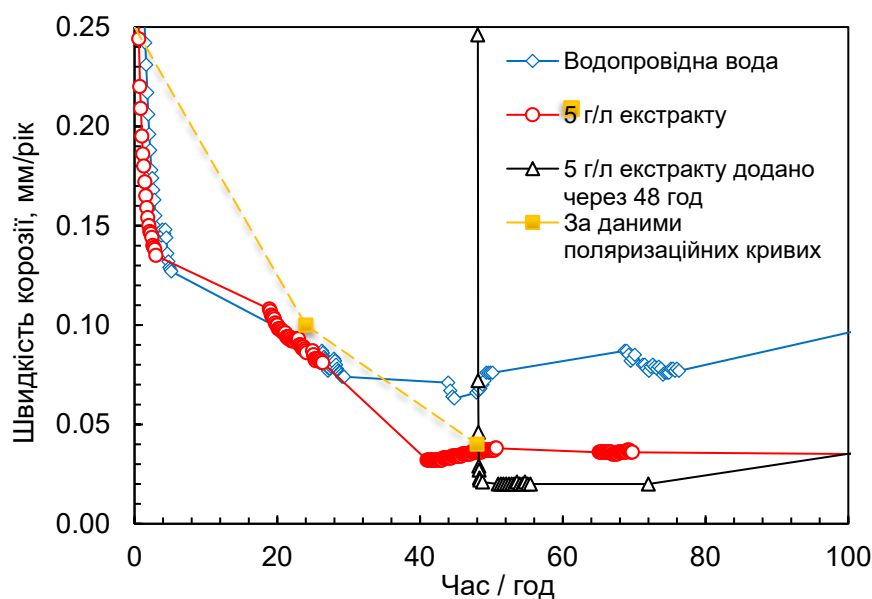


Рисунок 4.21 – Зміна ефективності інгібітору шроту ріпаку в часі при корозії сталі Ст20 у водопровідній воді.

Проведено ІЧ-аналіз змиву та поверхні сталі після 48 годин витримки у інгібованому водному розчині (рис. 4.22). ІЧ-спектри екстракту характеризуються наявністю інтенсивної смуги поглинання  $C=O$ -груп при довжині хвилі  $1400\text{ см}^{-1}$  та  $1748\text{ см}^{-1}$ , які пов'язані з наявними в екстракті насиченими та ненасиченими жирними кислотами. Смуги поглинання нижче  $952\text{ см}^{-1}$  відповідають аліфатичним та ароматичним групам  $C-H$ . Піки при  $3050\text{ см}^{-1}$  та  $2930\text{ см}^{-1}$  пов'язані з коливаннями зв'язку  $C-H$ .

Смуги поглинання в інтервалі  $900-690\text{ см}^{-1}$  можна віднести до коливань ароматичних заміників та деформаційних коливань у діапазоні  $1300-1200\text{ см}^{-1}$ , що відповідає спиртовим групам. Піки між  $1450$  і  $1600\text{ см}^{-1}$  можуть бути пов'язані з розтягувальними коливаннями зв'язку  $C=C$ , які відповідають ароматичним сполукам. Слабка смуга, яка спостерігається на довжині хвилі  $1740\text{ см}^{-1}$ , відповідає невеликій кількості органічних сполук із бензольними кільцями в молекулі. Смуги поглинання в спектральній області  $1750-1600\text{ см}^{-1}$  пов'язані з коливаннями карбонільних груп альдегідів (4-гідрокси-3,5-диметоксибензальдегід) та вібраціями ароматичних кілець (3,5-диметоксиацетофенон).

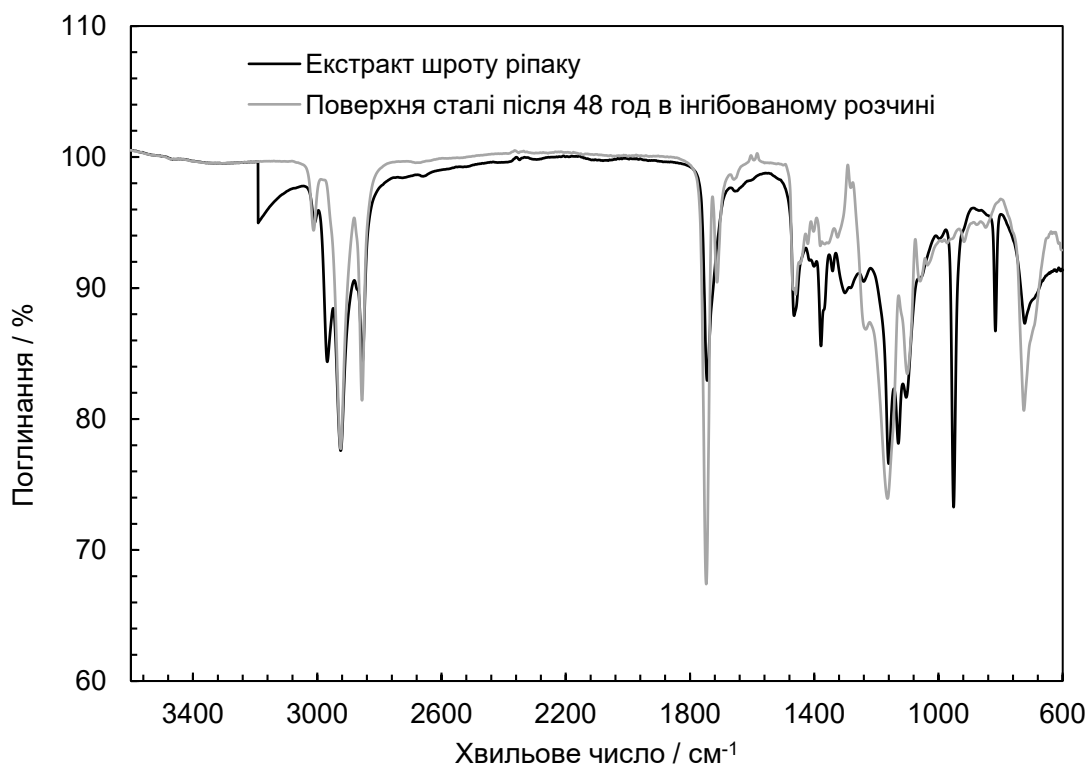


Рисунок 4.22 – Зміна складу ізопропанольного екстракту шроту ріпаку після 48 годин експозиції у інгібованому водному розчині.

ІЧ-спектроскопічне дослідження поверхні сталі підтвердило наявність молекул інгібітора. Через 48 годин експозиції сталі в інгібованому розчині інтенсивність піків в області  $1800\text{--}1580\text{ см}^{-1}$  зменшується. Нова смуга, пов'язана з вібрацією групи  $\text{C}=\text{C}$  або  $\text{C}\equiv\text{C}$ , з'являється в області  $1400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  та  $1800\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ . Порівняння ІЧ-спектрів екстракту ріпаку і змиву з поверхні сталі після 48 годин експозиції в інгібованому розчині показало появу піків в діапазоні  $3200\text{--}2700\text{ см}^{-1}$  на спектрі змиву, які можна віднести до коливань ОН-груп нових сполук або груп сполук, які утворюються в результаті реакції полімеризації.

Для визначення речовин, які утворюються на поверхні сталі під час експозиції в інгібованому розчині, шар інгібітора змивали з електродів після 6, 21, 30 і 48 витримки 2-пропанолом і аналізували за допомогою газової хромато-мас-спектроскопії (рис. 4.23). Склад змивів через 6 год, 21 год і 30 год впливу показав, що більшість сполук співпадають з початковим складом

екстракту (рис. 4.1). Серед них слід зазначити альдегіди, кетони, насичені та ненасичені жирні кислоти (9,12-октадекадієнова кислота (9Z, 12Z) - гексадеканова кислота, (9Z) -октадек-9-єнова кислота, октадеканова кислота) та терпени.

Основними сполуками у водному розчині 2-пропанолового екстракту через 48 год (рис. 4.23 b) були альдегід (4-гідрокси-3,5-диметоксибензальдегід 10,2%) (9,28) та кетон (3,5-диметоксиацетофенон 9,3%) (10,21), що становить 19,5% від загальної кількості сполук. Насичені та ненасичені жирні кислоти та глікозиди становили відповідно 19,4% та 13,3% в екстракті, що складає разом 32,7% в загальному складі. Пік при часі утримання між 17,81 і 19,66 хв. (рис. 4.23 b) майже зник, а з'явилися піки пов'язані з (2E, 4E) -4-метил-1,5-дифенілпента-2,4-дієн-1-он (15,24) і метил (1E, 4E) -1-(4-метилфеніл)-5-фенілпента-1,4-дієн-3-он (15,97).

На хроматограмах змивів з поверхні металу після 48 годин витримки були виявлені дві нові групи продуктів перетворень, а саме димерні та тримерні полімерні аддукти – ароматичний вуглеводень (арен) та ароматичні альдегіди. Деякі з цих продуктів можна ідентифікувати за допомогою програми пошуку в бібліотеці (табл. 4.6). Дві сполуки ароматичних альдегідів ((2E, 4E)-4-метил-1,5-дифенілпента-2,4-дієн-1-он; (1E, 4E)-1-(4-метилфеніл)-5-фенілпента-1,4-дієн-3-он складають одну з основних фракцій поверхневого змиву зі сталі (15,6%).

Ідентифікація цих компонентів на поверхні сталі означає, що екстракт шроту ріпаку у водному розчині зазнає хімічної трансформації. Утворюються ароматичні вуглеводні (арен) та ароматичні альдегіди. Можна стверджувати, що ці сполуки обумовлюють основний захисний ефект екстракту після 40 годин експозиції у водному розчині.

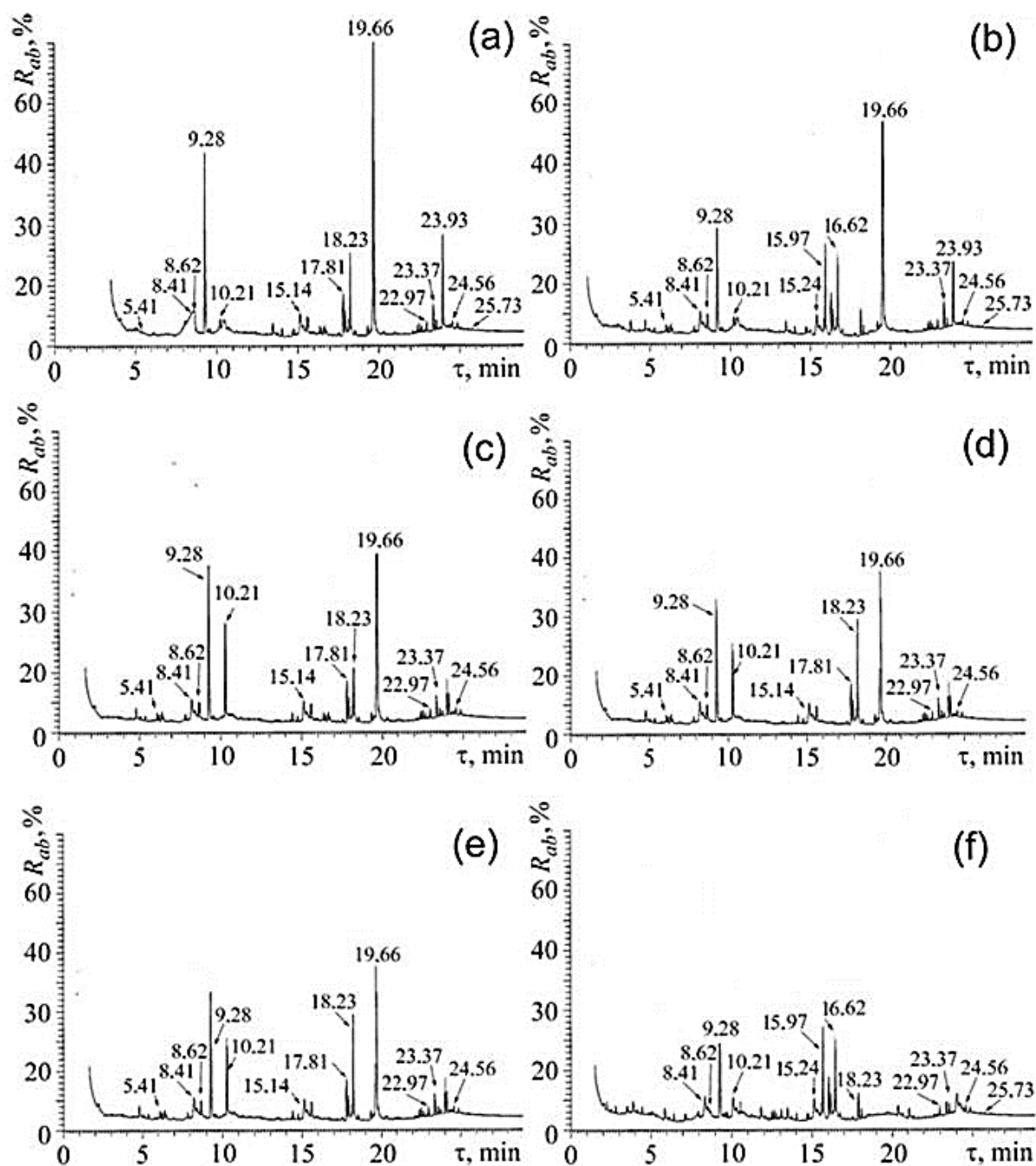
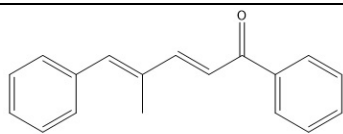
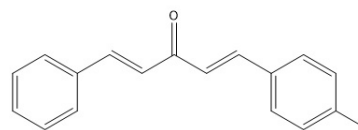


Рисунок 4.23 – Результати газової хромато-мас-спектрометрії: а) - екстракт шроту ріпаку; б) – водний розчин екстракту ріпакової шкіри після 48 год витримки. с)-ф) – змиви 2-пропанолом із поверхні зразків сталі, що експонувалися у водному розчині екстракту шроту ріпаку (6 год, 21 год, 30 год, 48 год, відповідно).

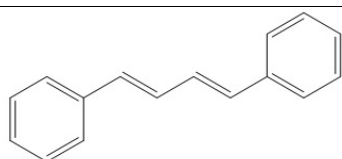
Таблиця 4.6 – Визначені продукти, що входять до захисної плівки, що утворюється на поверхні сталі у водному розчині екстракту шроту ріпаку за 48 годин.



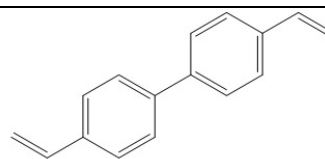
Пік 15.24; (2E,4E)-4-methyl-1,5-diphenylpenta-2,4-dien-1-one



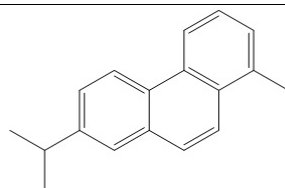
Пік 15.97; (1E,4E)-1-(4-methylphenyl)-5-phenylpenta-1,4-dien-3-one



Пік 16.18; ((1E,3E)-4-phenylbuta-1,3-dienyl)benzene



Пік 16.44; 4,4-Divinyl-p-biphenyl



Пік 16.62; 1-Methyl-7-isopropylphenanthren

Порівнюючи GC-MS спектри розчину та змиву поверхні після 48 год можна сказати, що вміст основних компонентів (альдегіди, кетони, насичені та ненасичені жирні кислоти) зменшується з 54,1% у розчині до 49,1% на поверхні металу, концентрація ароматичного вуглеводню (арена) та ароматичних альдегідів збільшується з 38,4% у розчині до 42,6% на поверхні металу.

Результати корозійних випробувань та аналіз складу дозволяють запропонувати такий механізм захисту. Коли до води додають спиртовий екстракт шроту ріпаку, в ньому відбуваються хімічні перетворення. Після 40 годин склад екстракту суттєво змінюється, утворюються нові речовини, а саме ароматичні вуглеводні (арен) та ароматичні альдегіди, що становить 42,6% від загальної кількості сполук. Ці новоутворені речовини утворюють ефективний бар'єрний шар для дифузії кисню на поверхні сталі і, таким чином, зменшують

швидкість корозії. Утворення нових речовин визначає швидкість формування плівки та, відповідно тривалість зменшення швидкості корозії. Коли екстракт додають у холодну воду, потрібно 40 годин для зменшення швидкості корозії. Однак швидкість корозії зменшується одразу, якщо сталь занурюють у попередньо інгібований розчин.

Використання інгібіторів корозії в системах водопостачання практично ніколи не проводиться з початку експлуатації системи, а тому на момент початку використання інгібітору на внутрішній поверхні труб вже накопичений багаторічний осад продуктів корозії, солей твердості води, а часто і продуктів життєдіяльності мікроорганізмів. В роботі також було змодельована система з сформованим осадом продуктів корозії і ефективність інгібітору перевіряли на прокородованій поверхні. Перевірена можливість видалення продуктів корозії з поверхні металу хімічним травленням, для чого використовували 4% розчин засобу для видалення відкладень ЛВХ 4.2 (ТОВ «Лабораторія водної хімії», м. Черкаси).

Криві залежності миттєвої швидкості корозії від часу у гарячій воді в умовах досліді №1 наведені на рисунку 4.24. На першому етапі (до 120 годин) швидкість корозії у гарячій воді знаходиться на високому рівні 0,7-1,2 мм/рік. Зниження швидкості корозії відбувається внаслідок формування на поверхні осаду продуктів корозії та солей твердості води. При подальшому введенні у воду інгібітору корозії швидкість корозії на прокородованій поверхні датчиків дещо знижується, до 0,5 мм/рік. Ймовірно, товстий та рихлий шар продуктів корозії перешкоджає доступу інгібітору до поверхні металу, тому захисний ефект не значний.

Для видалення шару продуктів корозії систему було промито 4% розчином для зняття відкладень ЛВХ 4.2. Даний розчин має кислу реакцію, утворений сумішшю органічних кислот. Процес видалення продуктів корозії тривав 8 годин, після чого промивний розчин злили, систему промили водопровідною водою та заповнили водою з інгібітором.

## Дослід №1

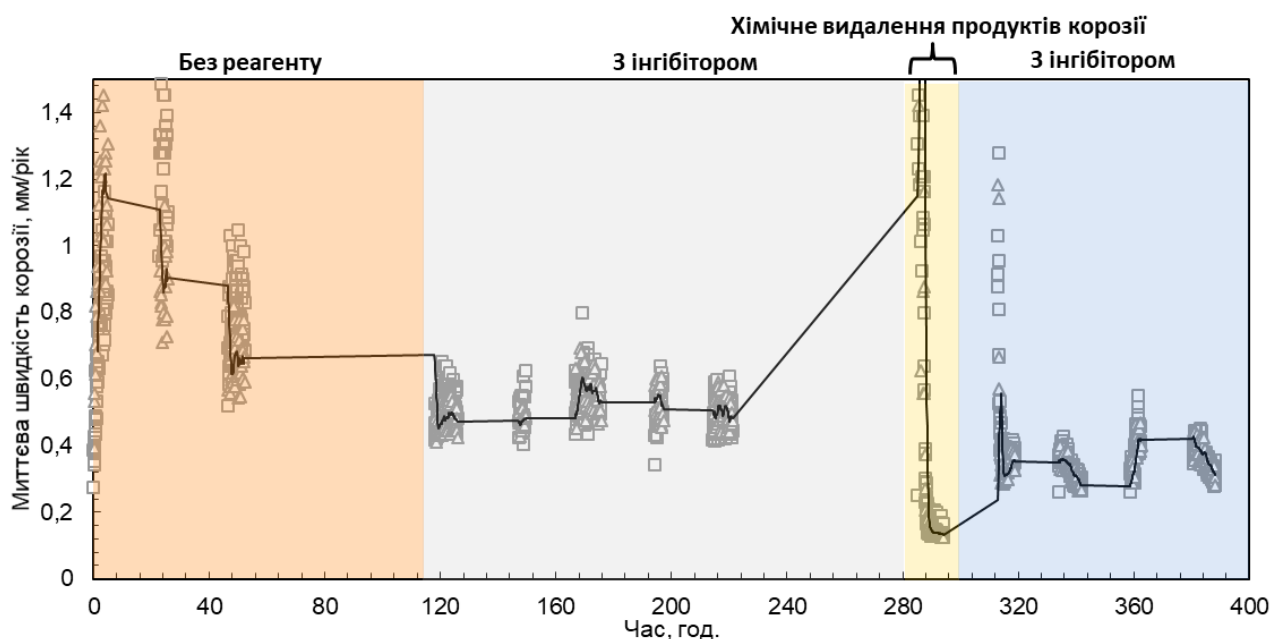
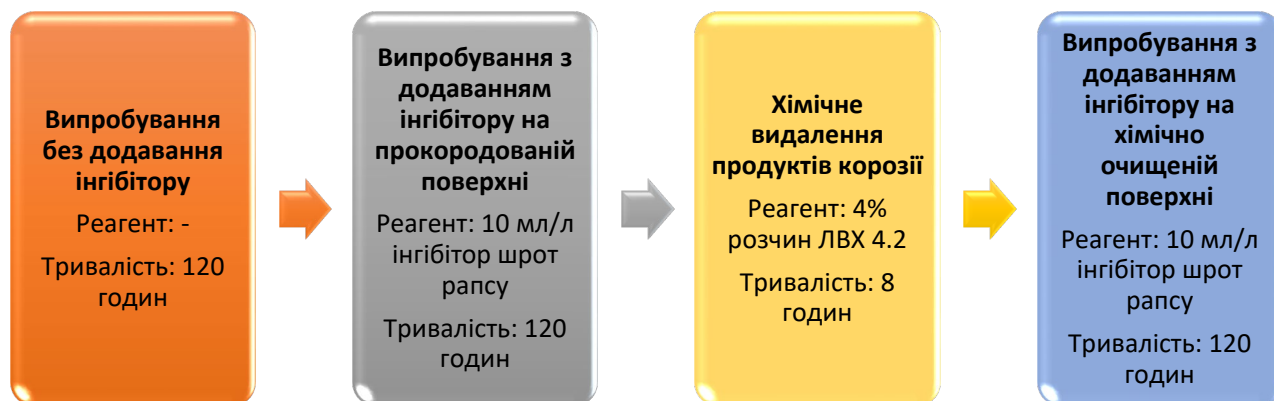


Рисунок 4.24 – Залежність миттєвої швидкості корозії сталі Ст3 від часу у гарячій воді (50 °) при додаванні інгібітору корозії – екстракту шроту ріпаку (10 мл/л), дослід №1.

Швидкість корозії з інгібітором після видалення продуктів корозії швидко знижується до 0,3 мм/рік, що у 2 рази нижче, ніж при додаванні інгібітору коли поверхня металу вкрита шаром продуктів корозії. Таким чином, екстракт шроту ріпаку виявився ефективним інгібітором корозії маловуглецевої сталі у гарячій воді при його застосуванні на попередньо очищеній від продуктів корозії поверхні.

В наступному досліді перевіряли післядію інгібітору. Крива залежності миттєвої швидкості корозії від часу для досліді №2 наведена на рисунку 4.25.



У досліді №2 хід кривих подібний до досліді №1. Введення інгібітору після видалення осадів з поверхні електродів дозволяє знизити швидкість корозії до 0,2 мм/рік і нижче. В подальшому плівка інгібітору проявляє ефект післядії, швидкість корозії сталі залишається на низькому рівні – 0,1 мм/рік впродовж 100 годин після заміни води в системі. Дані методу поляризаційного опору добре узгоджуються із результатами масометрії, наведеними на рисунку 4.26. Так, за даними масометрії швидкість корозії сталі після видалення продуктів корозії знижується у 2,5 рази в присутності екстракту шроту ріпаку.

### Дослід №2

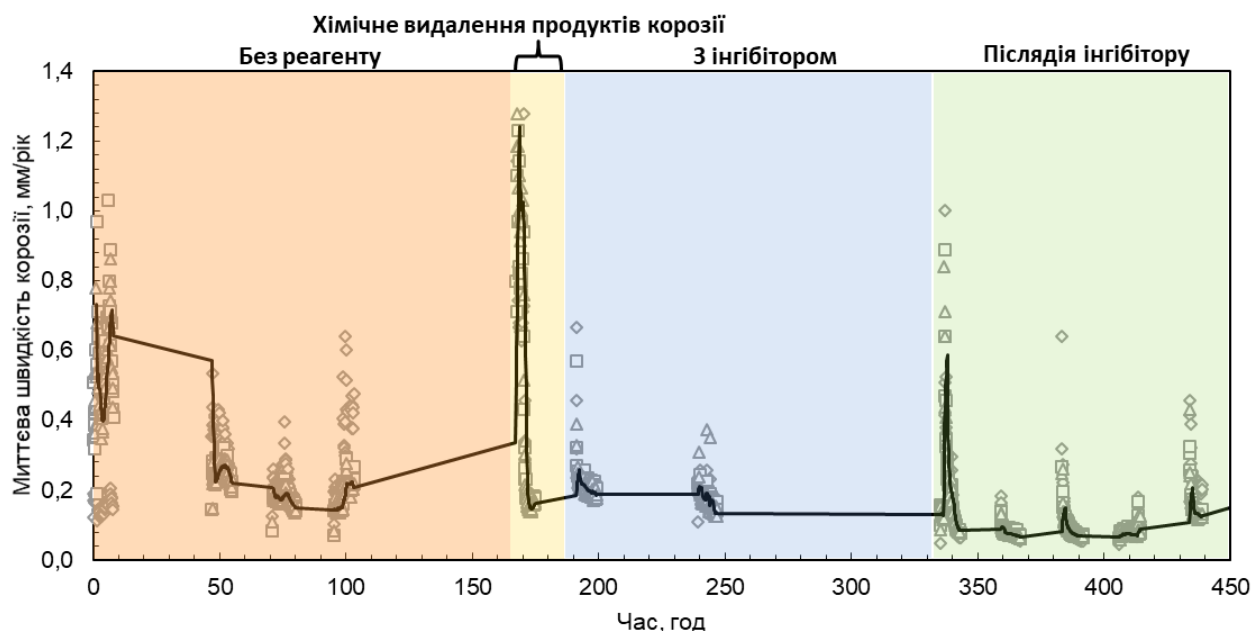
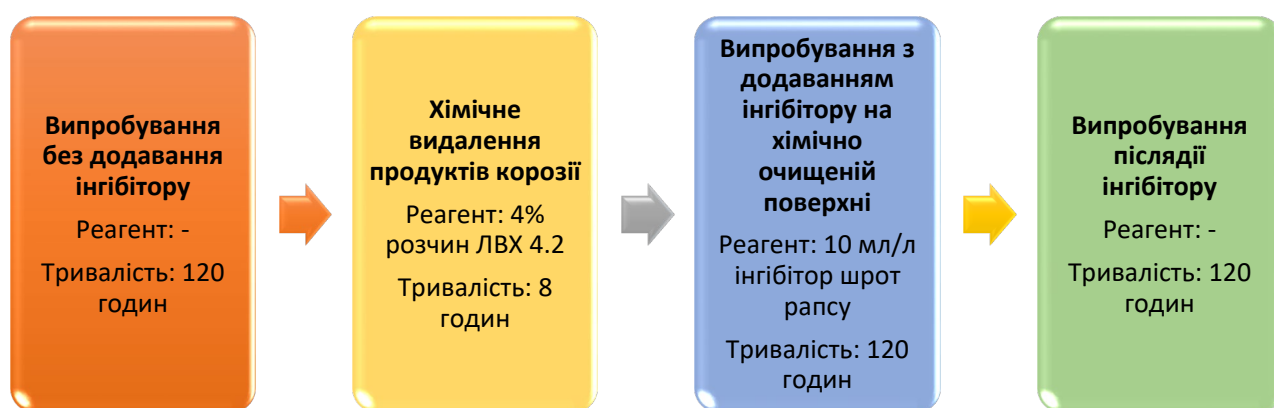


Рисунок 4.25 – Залежність миттєвої швидкості корозії сталі Ст3 від часу у гарячій воді (50 °С) при додаванні інгібітору корозії – екстракту шроту ріпаку (10 мл/л), дослід №2.

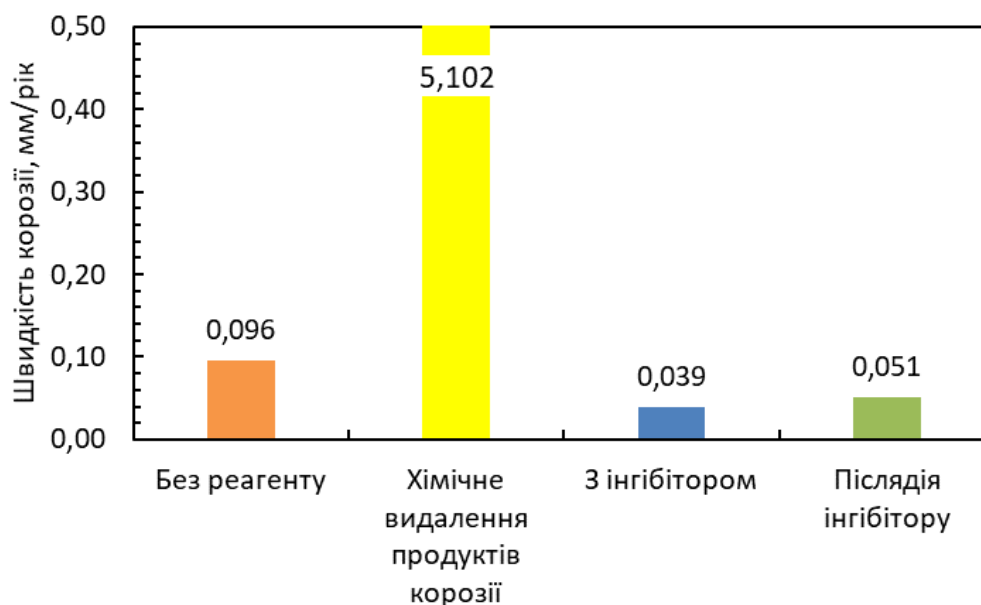


Рисунок 4.26 – Швидкість корозії сталі Ст3 у гарячій водопровідній воді в різних умовах введення інгібітору, визначена масометричним методом.

Таким чином, екстракт шроту ріпаку є ефективним інгібітором корозії маловуглецевої сталі у гарячій водогінній воді. Сформована плівка на поверхні металу дозволяє знизити швидкість корозії до 0,1 мм/рік і нижче і зберігає захисні властивості впродовж 100 годин після заміни води.

#### Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що основними класами органічних сполук екстрактів ріпаку, кормової редьки та цукрового буряку є альдегіди, фенольні сполуки, представлені флаваноїдами, фенольними кислотами, карбонові та фенолкарбонові кислоти, кетони.

2. 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%. Інгібування утворення накипу обумовлюється утворенням адсорбційної плівки, яка блокує поверхню та перешкоджає подальший ріст кристалів карбонату.

3. Досліджувані інгібітори корозії є плівкоутворювальним. Механізм захисної дії інгібітору при корозії сталевих зразків є адсорбційно-полімеризаційним. Використання рослинних екстрактів є перспективною альтернативою уже існуючим підходам боротьби з накипом та корозією, у зв'язку з їх високою ефективністю, незначною вартістю та головне екологічною безпекою.

## **РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЯ ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ПЛАСТИНЧАТИХ ТЕПЛООБМІННИКІВ ІНДИВІДУАЛЬНИХ ТЕПЛОВИХ ПУНКТІВ ПРИ НАКЛАДАННІ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ВІБРАЦІЇ**

Теплообмінне обладнання є складовою систем гарячого водопостачання та опалення в комунальному господарстві. Завдяки низці переваг останнім часом набули поширення пластинчаті теплообмінники, поверхня теплообміну яких являє собою пакет пластин із легованих марок сталей (AISI 304, AISI 316). 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. Шар накипу виступає бар'єром для передачі теплової енергії в теплообмінному апараті, збільшуючи опір теплопередачі, а також зменшує площу поперечного перетину каналів, якими рухається теплоносій, аж до їх повного закриття, спричиняючи суттєвий перепад тиску в системі.

В роботі проведені комплексні електрохімічні дослідження впливу накладання ультразвукової вібрації до пластин із нержавіючих марок сталей для визначення їх стійкості до локальних видів корозійного руйнування та осадження на їх поверхні карбонаного осаду.

### **5.1. Підвищення пітингостійкості нержавіючих сталей при накладанні ультразвукової вібрації**

Останнім часом набув розвитку ультразвуковий метод захисту легованих сталей від пітингової корозії. Він базується на репасивації метастабільних пітингів за рахунок руйнування шару продуктів корозії, які утворюються над зоною пітингу. Раніше показано, що за ультразвуку кавітаційні бульбашки руйнують шар продуктів корозії і пітинги репасивуються. Практичне застосування ультразвуку для зменшення

підтингової корозії нержавіючих сталей обмежується коротким радіусом кавітаційного поля навколо ультразвукового випромінювача, тому перспективним є дослідження анодної поведінки нержавіючих сталей в умовах накладання ультразвукової вібрації замість кавітації.

Випробування проводились на нержавіючих сталях марок AISI 430, 304, 316 у модельних розчинах з різною концентрацією хлоридів. Поляризаційні криві, отримані на сталі AISI 316 у розчині з концентрацією  $0,5 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$ , наведено на рисунку 5.1, а у розчині з концентрацією  $10 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$  – на рисунку 5.2. Стаціонарний потенціал сталевого зразка без ультразвукової вібрації майже співпадає з потенціалом вібруючого зразка становить  $-250 \text{ мВ}$ .

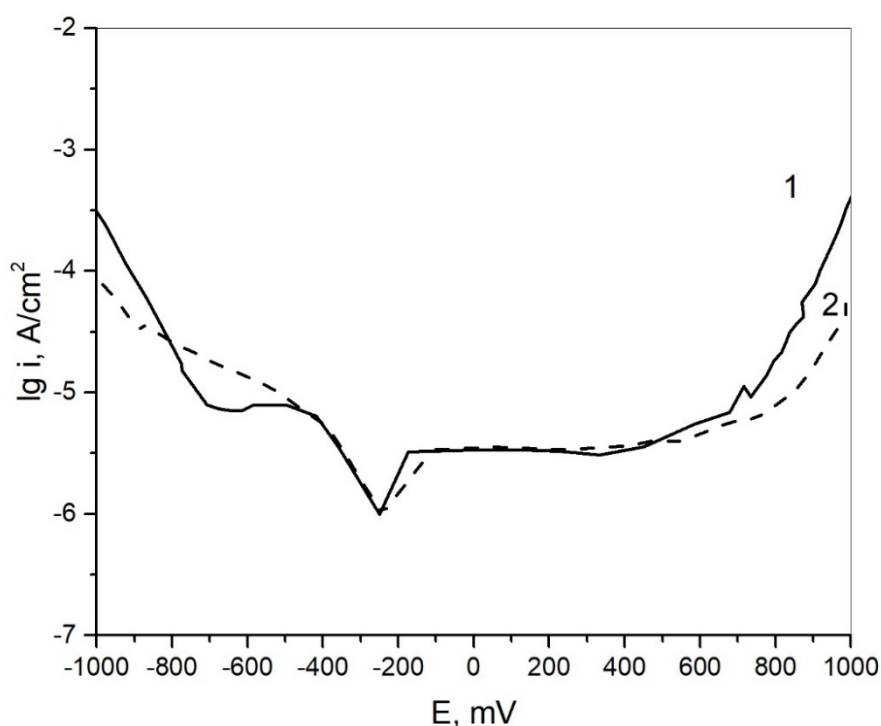


Рисунок 5.1 – Вплив ультразвуку на хід поляризаційних кривих сталі AISI 316 в розчині  $\text{NaCl}$   $0,5 \text{ г/л}$ : 1 – без УЗ; 2 – з УЗ. Швидкість розгортки потенціалу  $2 \text{ мВ/с}$ . Параметри ультразвуку: частота  $28 \text{ кГц}$ , потужність  $6 \text{ Вт}$ .

При катодній поляризації до потенціалу  $-650 \text{ мВ/НВЕ}$  на кривій без ультразвуку спостерігається граничний струм, що відповідає відновленню розчиненого у воді кисню, величина струму складає  $10^{-5} \text{ А/см}^2$ . На кривій з ультразвуком спостерігається вищий струм відновлення кисню –  $10^{-4,5} \text{ А/см}^2$ , що пов'язано з інтенсивним перемішуванням розчину біля електроду.

Подальша катодна поляризація веде до зростання струму внаслідок відновлення водню.

На анодних кривих спостерігається пасивна область, густина струму в цій області  $10^{-5,2}$  А/см<sup>2</sup> та є однаковою для обох режимів. Потенціал пітингу  $E_{pit}$  без дії ультразвуку складає 360 мВ/НВЕ. При ультразвуковій обробці потенціал пітингу зростає до 560 мВ/НВЕ, що свідчить про підвищення стійкості до розчинення сталі AISI 316 в розчині NaCl при ультразвуковій вібрації.

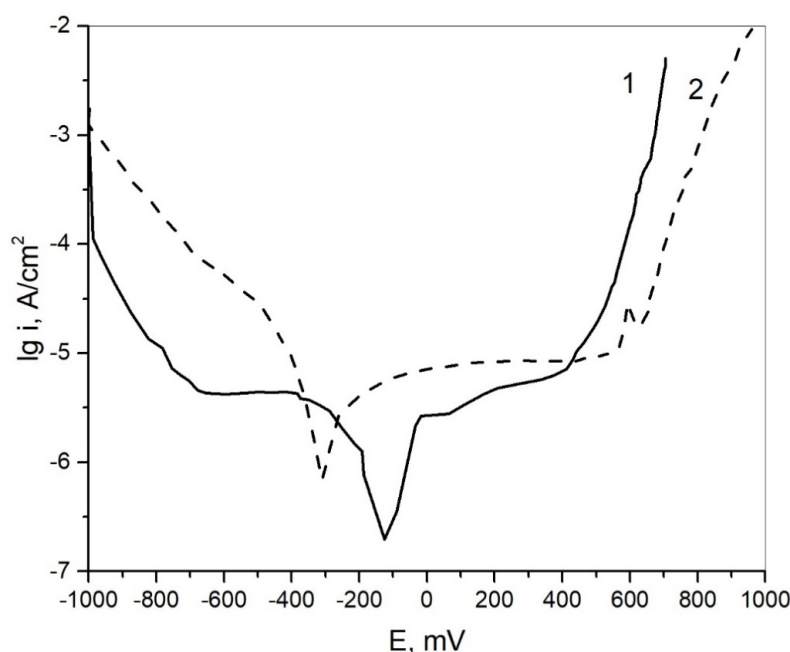


Рисунок 5.2 – Вплив ультразвуку на хід поляризаційних кривих сталі AISI 316 в розчині NaCl 10 г/л: 1 – без УЗ; 2 – з УЗ. Швидкість розгортки 2 мВ/с. Параметри ультразвуку: частота 28 кГц, потужність 6 Вт.

Перехід до більш концентрованих розчинів (рис. 5.3, 5.4) призводить до зсуву стаціонарного потенціалу сталі в катодний бік, як без ультразвукової обробки, так і з обробкою. Стаціонарний потенціал без обробки складає  $-130$  та  $-140$  мВ для розчину NaCl 10 та 35 г/дм<sup>3</sup> відповідно. Стаціонарний потенціал вібруючого металу зсувається в катодний бік на 180 та 160 мВ, відповідно. Аналогічно до рисунку 5.1, на усіх кривих спостерігаються ділянки відновлення кисню та водню. При накладанні ультразвуку, струм відновлення кисню є вищим та складає ту ж саму величину  $10^{-4,5}$  А/см<sup>2</sup>, що і в розчині 0,5 г/дм<sup>3</sup> NaCl.

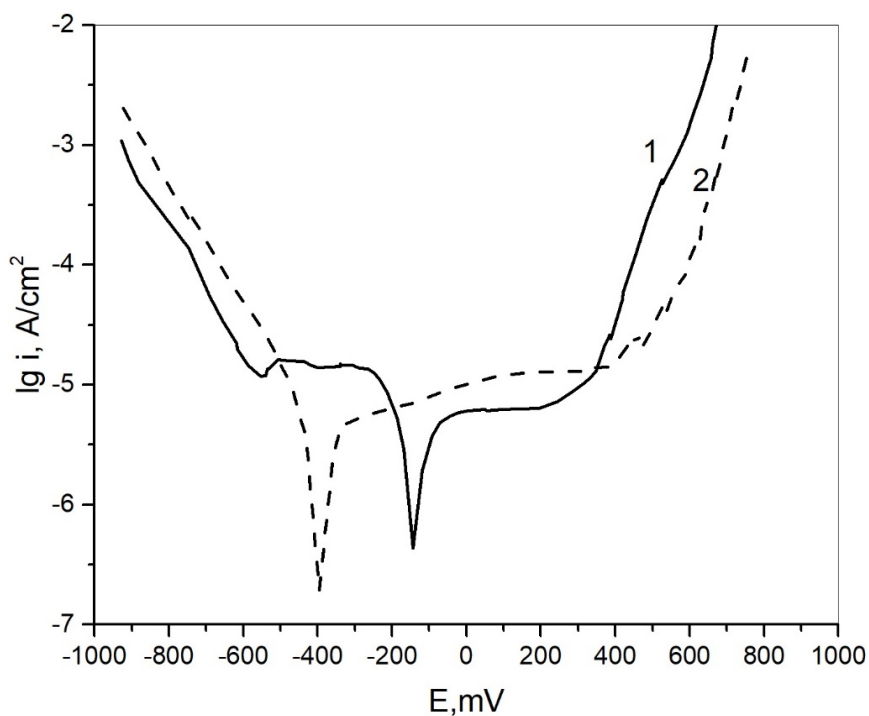


Рисунок 5.3 – Вплив ультразвуку на хід поляризаційних кривих сталі AISI 316 в розчині 35 г/л NaCl: 1 – без УЗ; 2 – з УЗ. Швидкість розгортки 2 мВ/с. Параметри ультразвуку: частота 28 кГц, потужність 6 Вт.

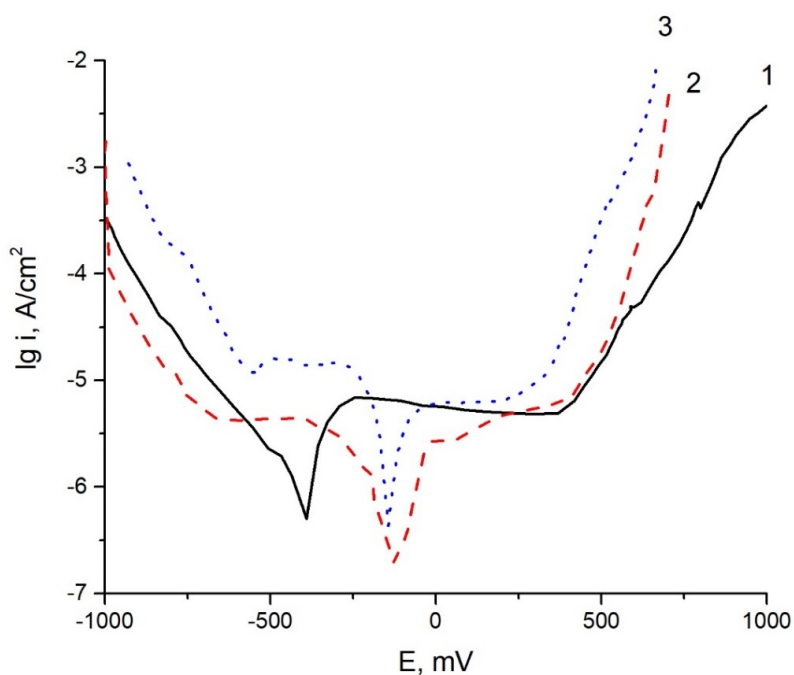


Рисунок 5.4 – Вплив концентрації хлорид-іону на хід поляризаційних кривих, одержаних на сталі AISI 316 без ультразвукової обробки. Концентрація розчину NaCl: 1 – 0,5 г/дм<sup>3</sup>; 2 – 10 г/дм<sup>3</sup>; 3 – 35 г/дм<sup>3</sup>.

На анодних кривих спостерігається пасивна область, густина струму в цій області без ультразвукової обробки є однаковою для обох концентрацій:  $10^{-5,2}$  А/см<sup>2</sup>. З ультразвуком густина струму в пасивній області при збільшенні концентрації хлоридів зростає до  $10^{-5}$  та  $10^{-4,8}$  А/см<sup>2</sup> відповідно.

Більш наочне порівняння ходу кривих при різних концентраціях NaCl наведено на рисунках 5.4 та 5.5. В обох випадках збільшення концентрації іону-активатора призводить до зсуву потенціалу пітингу в катодний бік. Потенціал пітингу без дії ультразвуку складає 250 та 200 мВ/НВЕ відповідно. При ультразвуковій обробці потенціал пітингу зростає до 380 та 320 мВ/НВЕ, що узгоджується з даними, отриманими для концентрації NaCl 0,5 г/дм<sup>3</sup>.

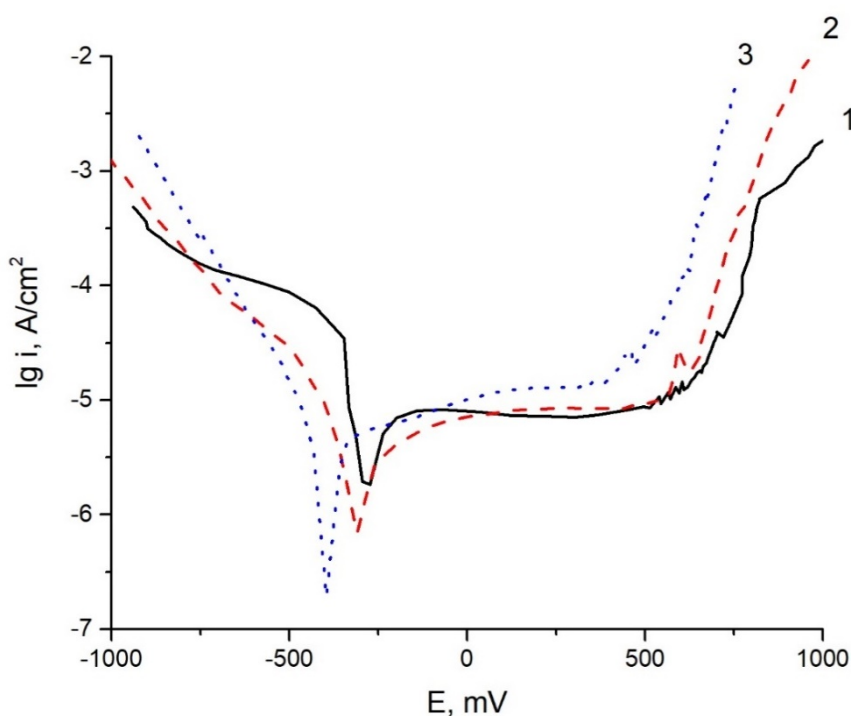


Рисунок 5.5 – Вплив концентрації хлорид-іону на хід поляризаційних кривих, одержаних на сталі AISI 316 з ультразвуковою обробкою. Концентрація розчину NaCl: 1 – 0,5 г/дм<sup>3</sup>; 2 – 10 г/дм<sup>3</sup>; 3 – 35 г/дм<sup>3</sup>.

Результати потенціостатичних досліджень наведено на рисунку 5.6. Накладання анодного потенціалу в області пітингу (400 мВ/НВЕ) призводить до поступового зростання густини анодного струму до величини  $10^{-2,5}$  А/см<sup>2</sup>. При дії ультразвукової вібрації спостерігається зниження густини анодного



струму на один порядок, до  $10^{-3,5}$  А/см<sup>2</sup>. Припинення дії ультразвуку веде до відновлення анодної густини струму до попереднього рівня.

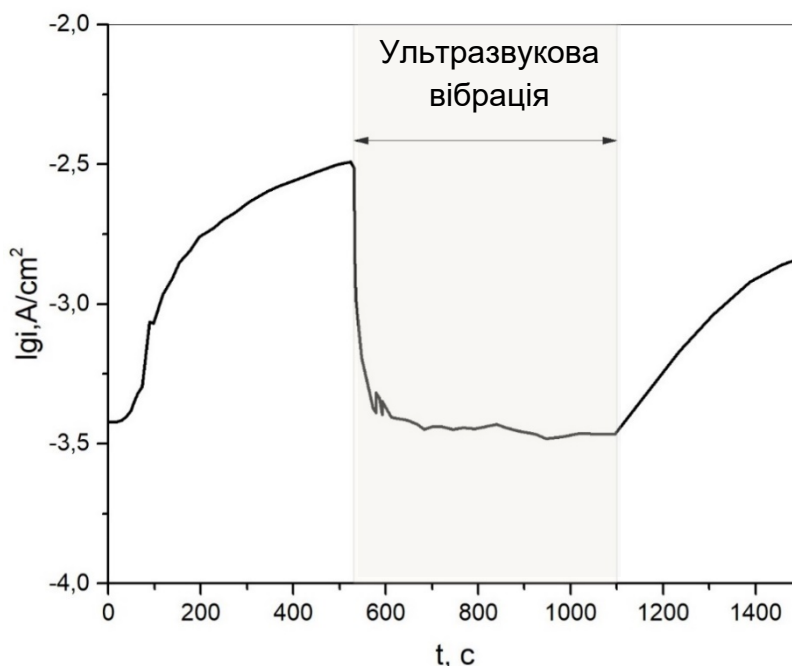


Рисунок 5.6 – Зміна струму анодного розчинення сталі AISI 316 при накладанні ультразвукової вібрації. Потенціостатична витримка при потенціалі  $E = 400$  мВ розчині 10 г/л NaCl. Стрілкою показаний час впродовж якого діяла ультразвукова вібрація.

Ультразвукова обробка – відомий фактор інтенсифікації масообмінних процесів, тому ймовірною причиною підвищення стійкості сталі до пітингу при накладанні ультразвукової вібрації є перемішування розчину в приелектродному шарі. Ефективність накладання ультразвукової вібрації порівнювали із впливом механічного перемішування розчину, результати представлені на рисунку 5.7. Виявилось, що при механічному перемішуванні розчину струм анодного розчинення знижується у 2 рази, проте ультразвукова вібрація є набагато більш ефективною – анодний струм на вібруючій пластині знижується до 30 разів.

Аналогічні результати отримано шляхом масометрії. Як видно з рисунку 5.8, дані зміни маси зразків за час анодної поляризації добре співвідносяться з кількістю пропущеної електрики, пропущеної через зразок сталі.

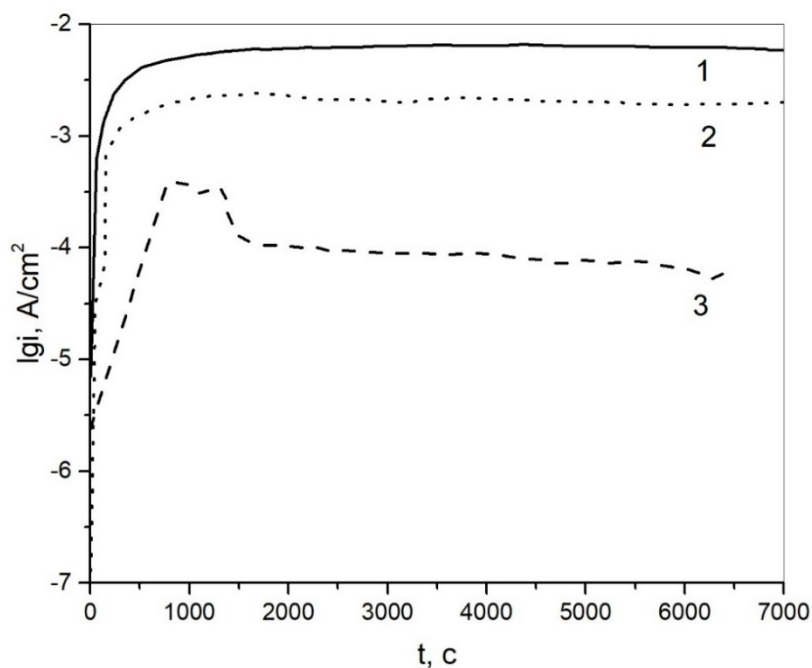


Рисунок 5.7 – Хроноамперограми, отримані на сталі AISI 316 при потенціалі  $E = 400$  мВ/НВЕ в розчині 10 г/л NaCl в різних умовах: 1 – без дії ультразвуку; 2 – з механічним перемішуванням розчину; 3 – під дією ультразвукової вібрації.

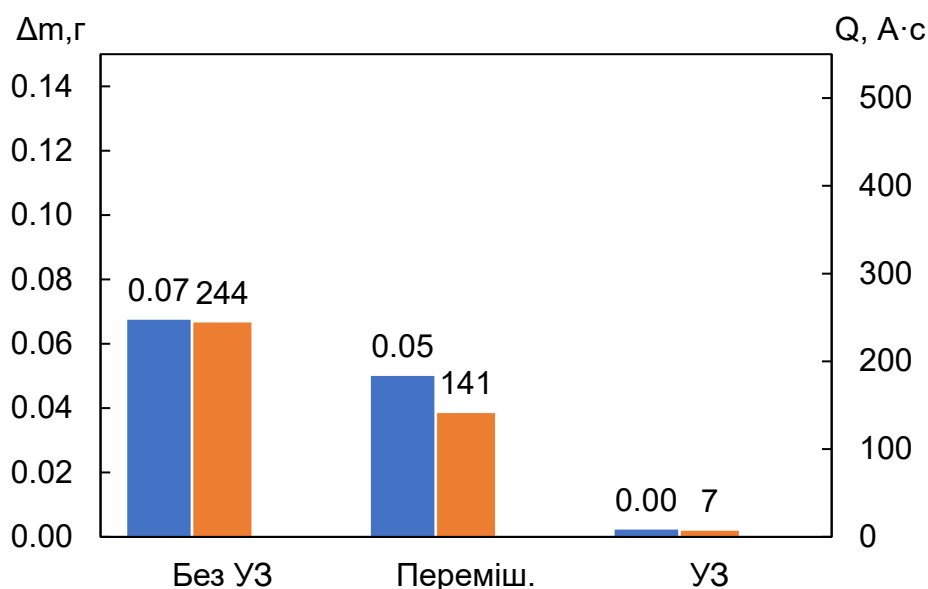


Рисунок 5.8 – Кількість електрики та зміна маси зразка сталі AISI 316 після 1 год витримки у 10 г/л NaCl при потенціалі 300 мВ/НВЕ.

Ефективність пригнічення пітингу підтверджується даними аналізу морфології поверхні (рис. 5.9). Без ультразвукової вібрації на поверхні сталі за

1 годину поляризації утворюються чисельні локальні ураження розміром 1-5 мкм, рівномірно розподілені по поверхні зразка.

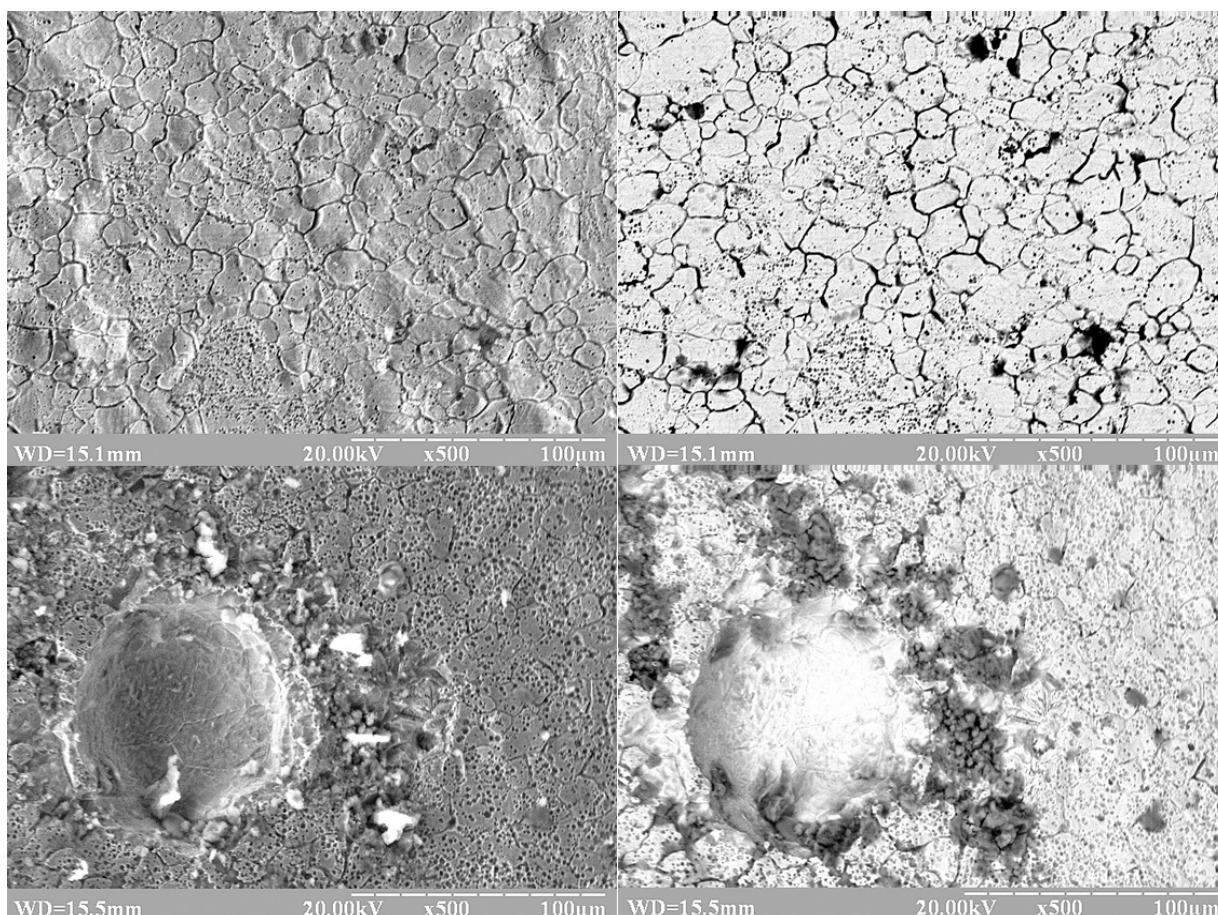


Рисунок 5.9 – Мікрофотографії поверхні сталі AISI 316 після 1 год поляризації у 10 г/л NaCl без ультразвуку.  $E = 400$  мВ/НВЕ. Зображення в режимі відбитих електронів (справа) та вторинних електронів (зліва).

Аналогічні зміни спостерігаються при механічному перемішуванні (рис. 5.10). В той же час, при ультразвуковій вібрації на поверхні металу утворення осередків локального руйнування практично не відбувається (рис. 5.11). Замість цього, поверхня зразка, що піддавався ультразвуковій вібрації, суцільно вкрита неглибокими впадинами, які не переходять у пітинг. Ще однією особливістю є наявність видимих граней зерен структури металу на зразку без вібрації при механічному перемішуванні, що є свідченням розчинення сталі по границям зерен. Після анодної поляризації зразка при вібрації такі зерна не спостерігаються.

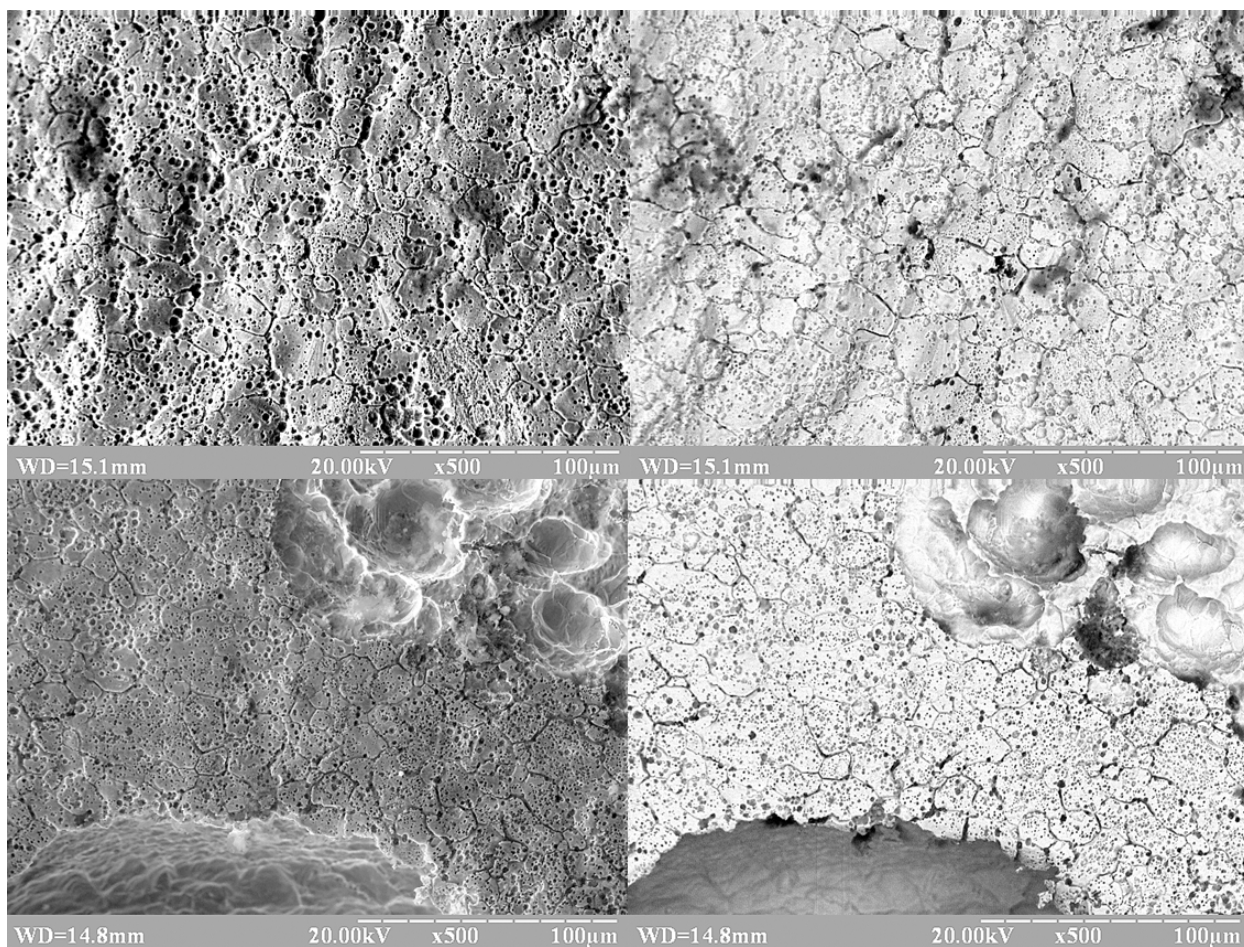


Рисунок 5.10 – Мікрофотографії поверхні сталі AISI 316 після 1 год поляризації у 10 г/л NaCl з механічним перемішуванням.  $E = 400$  мВ/НВЕ. Зображення в режимі відбитих електронів (справа) та вторинних електронів (зліва).

На усіх зразках присутні локальні осередки розчинення розміром 50-100 мкм, проте за своїм виглядом вони різні. Так, за відсутності ультразвуку та при механічному перемішуванні навколо зони розчинення спостерігаються залишки продуктів корозії. В той же час, в умовах ультразвукової вібрації продукти розчинення відсутні, а вся внутрішня поверхня каверни вкрита неглибокими впадинами, як і основна частина поверхні.

Оскільки вдалося досягнути значного зниження швидкості корозії за допомогою дії ультразвукової вібрації, було вирішено повторити аналогічні досліді на менш корозійно стійкій але втричі дешевшій феритній сталі марки AISI 430 при мінімально можливій потужності ультразвуку, що дозволило б

зробити висновок про можливість застосування даного методу для низьколегованих сталей в розчинах з високою концентрацією хлоридів.

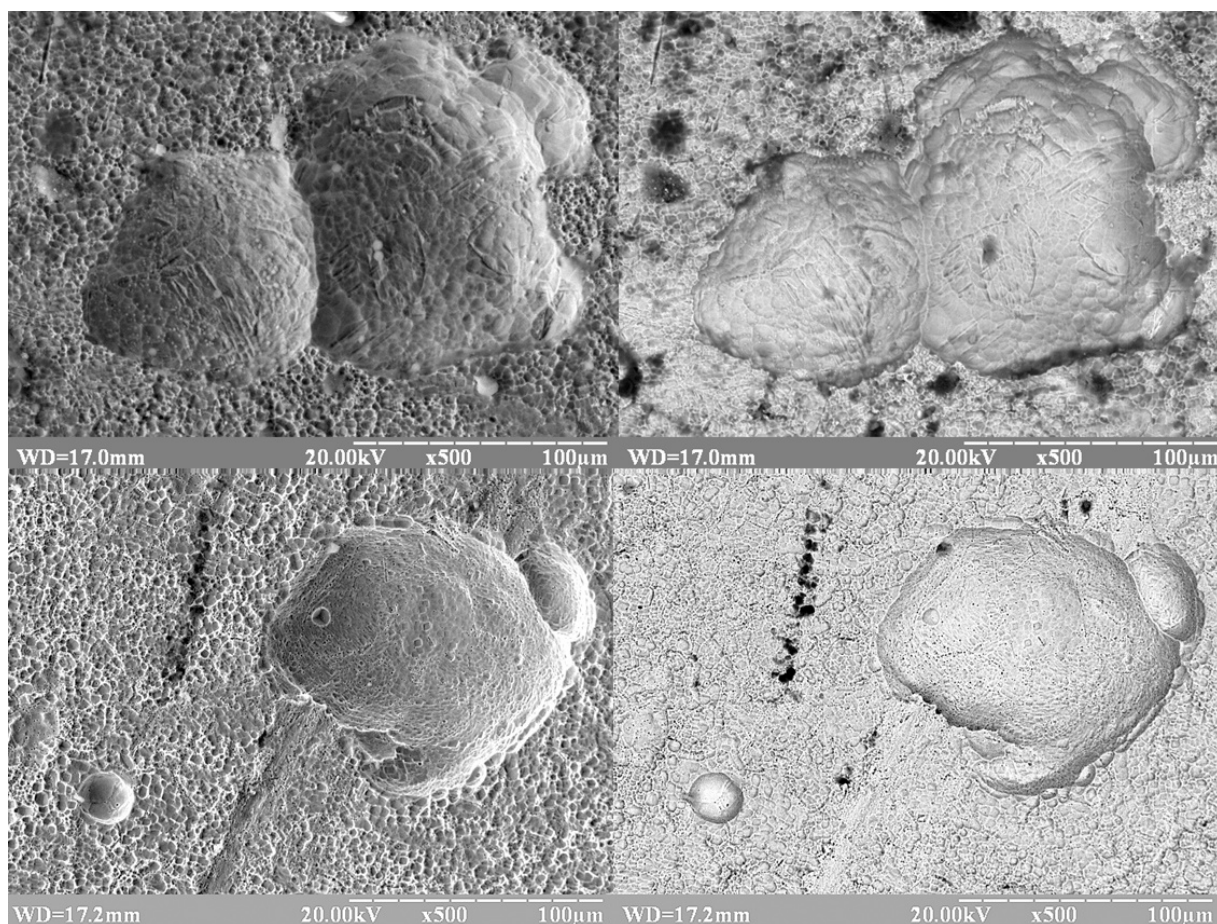


Рисунок 5.11 – Мікрофотографії поверхні сталі AISI 316 після 1 год поляризації у 10 г/л NaCl під дією ультразвуку.  $E = 400$  мВ/НВЕ. Параметри ультразвуку: 28 кГц, 6 Вт. Зображення в режимі відбитих електронів (справа) та вторинних електронів (зліва).

Поляризаційні криві досліджуваної сталі наведено на рисунку 5.12. Стаціонарний потенціал сталі без ультразвукової вібрації становить  $-175$  мВ і не залежить від складу розчину (NaCl або  $\text{NaHCO}_3$ ). При катодній поляризації до потенціалу  $-680$  мВ на кривій спостерігається граничний дифузійний струм, що відповідає відновленню розчиненого у воді кисню, величина густини струму  $10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>. Подальша катодна поляризація веде до зростання струму внаслідок відновлення водню. На анодній кривій в розчині 3,5%

$\text{NaHCO}_3$  спостерігається пасивна область, густина струму в цій області –  $10^{-5} \text{ A/cm}^2$ .

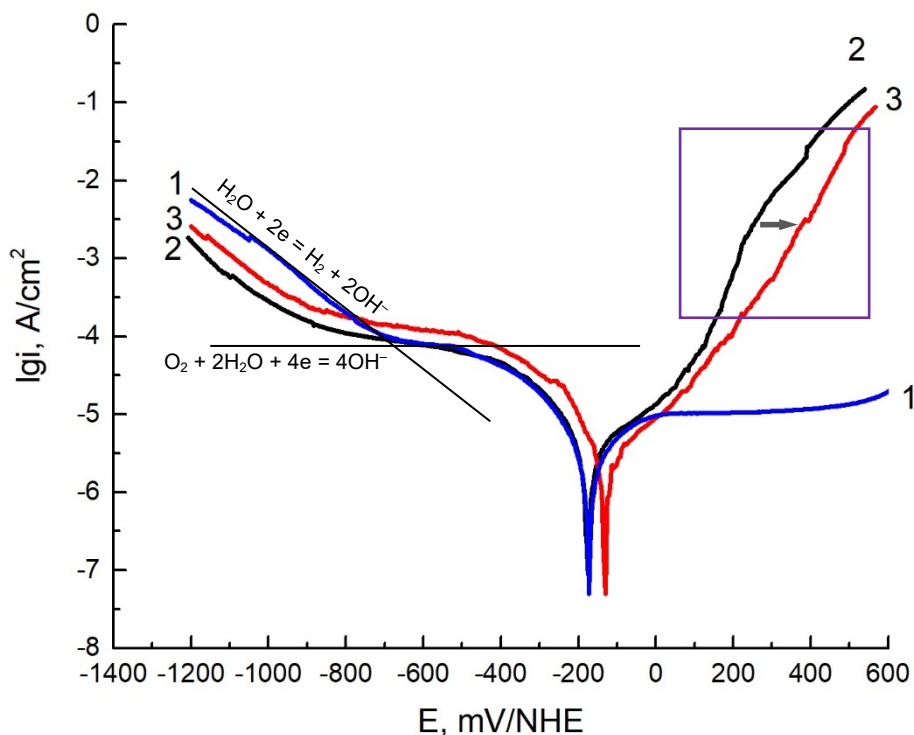


Рисунок 5.12 – Вплив ультразвукової вібрації на електрохімічну поведінку сталі AISI 430 в розчинах: 1 – 35 г/л  $\text{NaHCO}_3$ ; 2 – 35 г/л  $\text{NaCl}$ ; 3 – 35 г/л  $\text{NaCl}$  при ультразвуковій вібрації. Швидкість розгортки 2 мВ/с. Параметри ультразвуку: частота 28 кГц, потужність 10 Вт.

Зміна розчину на 3,5%  $\text{NaCl}$  практично не змінює ходу катодної кривої на ділянці відновлення кисню, але дещо знижує перенапругу виділення водню, що пов'язано з більш лужним середовищем (рН 8,5). Анодна крива при переході до хлоридного розчину суттєво змінюється – з'являється область струм анодного розчинення внаслідок пробією пасивної плівки іонами хлориду, однак точно визначити потенціал пітингу важко. Візуальний аналіз поверхні після поляризації показує наявність пітингових уражень.

Накладання ультразвукової вібрації до торця робочого електрода призводить до зростання струму в катодній області у 2 рази (рис. 5.12, крива 3), що зумовлено зменшенням товщини дифузійного шару та прискоренням доставки кисню до поверхні електрода. Стаціонарний потенціал вібруючого металу

зсувається на 45 мВ в анодний бік, до  $-130$  мВ/НВЕ. Анодна крива під дією ультразвуку зсувається на 50-100 мВ порівняно із кривою, знятою без ультразвуку.

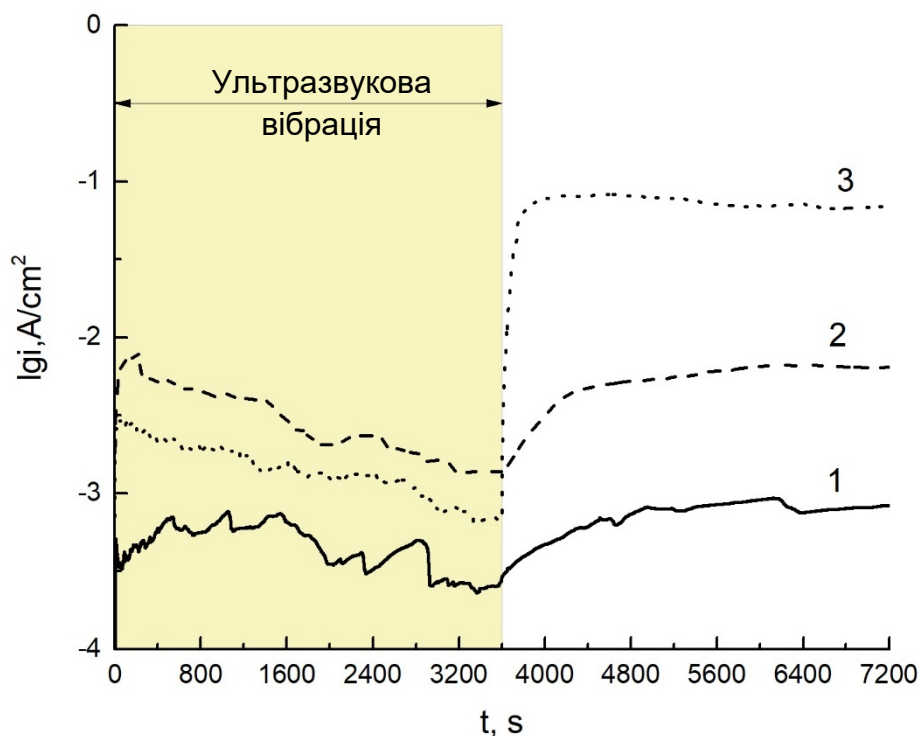


Рисунок 5.13 – Вплив ультразвукової вібрації на величину анодного струму сталі AISI 430 при різних потенціалах у 35 г/л NaCl з ультразвуковою обробкою та без: 1 –  $E = 30$  мВ; 2 –  $E = 200$  мВ; 3 –  $E = 300$  мВ. Стрілкою показаний діапазон часу, впродовж якого діяв ультразвук.

Результати хронопотенціометричних досліджень наведено на рисунку 5.13. При всіх досліджуваних величинах потенціалу спостерігається зниження анодного струму при накладанні ультразвукової вібрації, але ефективність пригнічення пітингу зростає зі збільшенням анодного потенціалу. Так, при потенціалі 200 мВ струм під дією ультразвуку знижується лише в 1,5 рази, а при 300 мВ – у 50 разів. Також на кривій з ультразвуком помітні коливання струму, що пов'язані з репасивацією пітингів.

Результати електрохімічних досліджень перевіряли ваговим методом, визначали зміну маси в результаті анодного розчинення при потенціалі 300 мВ/НВЕ за одну годину поляризації при ультразвуковій вібрації та без. Зміну маси порівнювали із кількістю пропущеної електрики (рис. 5.14).

Виявилося, що дані щодо анодного розчинення, отримані за зміною маси та за кількістю пропущеної електрики майже збігаються. За вищенаведених умов ультразвук знижує швидкість розчинення майже у 50 разів.

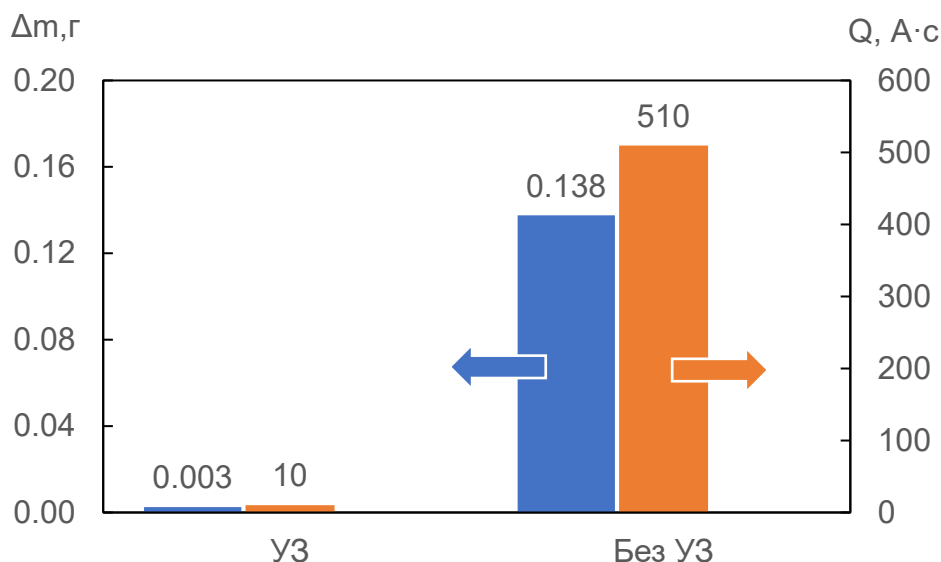


Рисунок 5.14 – Вплив ультразвукової вібрації на кількість пропущеної електрики та зміну маси зразка сталі AISI 430 після 1 год анодної поляризації у 35 г/л NaCl при потенціалі 300 мВ.

Ефективність пригнічення пітингу підтверджується даними аналізу морфології поверхні (рис. 5.15). Без ультразвукової вібрації на поверхні сталі за 1 годину поляризації утворюються чисельні локальні ураження розміром 200-400 мкм, рівномірно розподілені по поверхні зразка. В той же час, при ультразвуковій вібрації на поверхні металу утворення осередків локального руйнування практично не відбувається. При більшому збільшенні на поверхні сталі, що не піддавалася вібрації, можна бачити пітинги, що мають гострі краї неправильної форми, значна частина пітингу знаходиться під поверхнею. Для сталі, яку було піддано вібрації, пітинги було виявлено лише на невеликій площі поверхні. Вони суттєво відрізняються за розмірами і формою. Так розмір пітингів при ультразвуковій вібрації не перевищує 250 мкм, форма – сферична. Гострі краї та розчинення під поверхнею металу – відсутні.



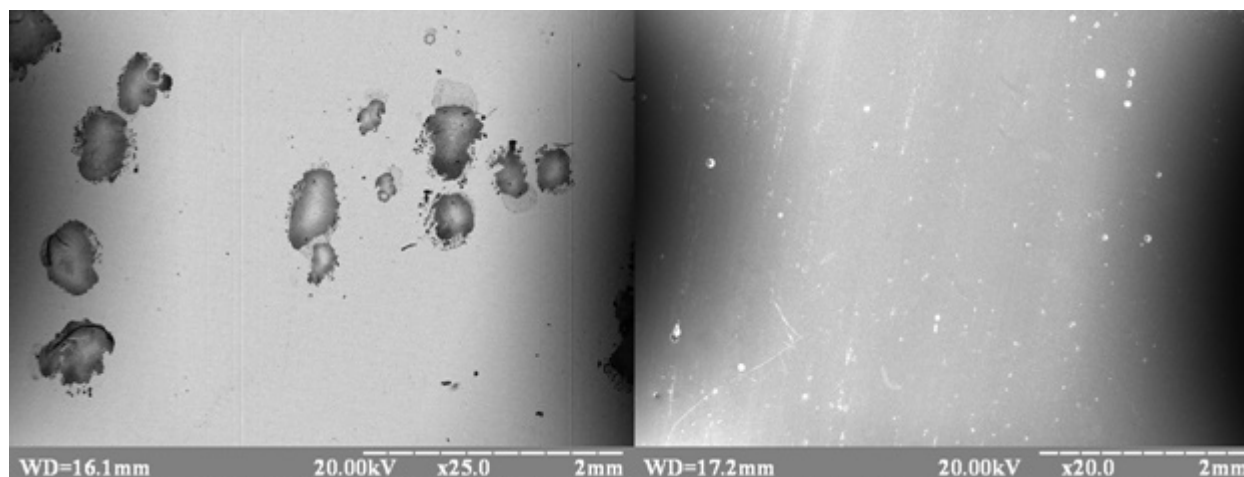


Рисунок 5.15 – Вплив ультразвукової вібрації на морфологію поверхні після анодної поляризації впродовж 1 год. сталі AISI 430 у розчині 35 г/л NaCl без дії (зліва) під дією ультразвуку (справа).  $E = 300$  мВ/НВЕ. Параметри ультразвуку: 28 кГц, 10 Вт. Зображення в режимі вторинних електронів.

Узагальнюючи отримані результати можна стверджувати, що локальне розчинення нержавіючих сталей AISI 316 та AISI 430 суттєво сповільнюється при накладанні ультразвукової вібрації. Враховуючи сучасні уявлення щодо механізму зародження та росту пітингу, ультразвукова вібрація може впливати на другу та третю стадії росту – метастабільний та стабільний ріст пітингу. На етапі метастабільного росту через ультразвукову вібрацію відбувається послаблення зв'язків між шаром продуктів корозії та поверхнею металу, внаслідок чого пітинг репасивується без переходу у стабільну стадію. Інтенсифікація процесів масообміну в околі вібруючої поверхні також сприяє швидкому вирівнюванню концентрації в пітингу та в об'ємі розчину, що зупиняє ріст пітингу на етапі стабільного росту. Таким чином, ультразвукова вібрація дозволяє знизити швидкість локального розчинення сталей, схильних до пасивації.

Порівнюючи результати випробувань, можна зробити висновок що чим вища стійкість сталі до локальної корозії, тим більшого ефекту можна досягти

при накладанні ультразвукової вібрації. Однак навіть при використанні малолегованої сталі AISI 430 у досить концентрованому хлоридному розчині (10 г/л) накладання мінімальної потужності ультразвуку (6 Вт) призводить до значного підвищення стійкості до пітингової корозії.

Попередні дослідження свідчать, що накладання ультразвукової вібрації до плоских зразків із нержавіючої сталі в середовищі NaCl здатно ефективно підвищити стійкість сталей до пітингової корозії. Подальші дослідження були направлені на перевірку ефективності накладання ультразвукової вібрації на підвищення пітингостійкості іншими електрохімічними методами дослідження локальних видів корозійного руйнування.

Метод потенціодинамічної поляризації був використаний для визначення потенціалу пітингу  $E_{pit}$  та потенціалу репасивації  $E_{rep}$ . Перший потенціал відповідає пробою пасивної плівки, тоді як другий відповідає пасивації пітингів, сформованих при більш анодних значеннях потенціалу. Поляризація починалася від стаціонарного потенціалу металу в анодному напрямку зі швидкістю сканування 0,2 мВ/с. Зародження пітингів призводило до різкого зростання струму, і коли значення густини струму досягло 100 мкА/см<sup>2</sup>, напрям поляризації змінювався на протилежний.  $E_{pit}$  визначався як потенціал, за якого струм починає стрімко збільшуватися.  $E_{rep}$  визначався при зворотному (катодному) ході поляризації як потенціал, за якого струм зворотного ходу ставав меншим, ніж струм прямого ходу. При випробуваннях з ультразвуком сталева пластина вібривала під час поляризації. Дослід повторювали 5 разів для забезпечення збіжності даних. Експериментальні дані представлені типовими кривими, в той час як значення  $E_{pit}$  та  $E_{rep}$  були усереднені за результатами 5 дослідів.

Після визначення  $E_{pit}$  застосовували метод потенціостатичної поляризації для порівняння густини анодного струму з ультразвуком та без нього. Поляризація розпочиналася зі стаціонарного потенціалу і тривала до досягнення потенціалу у 0,3 В/ХСЕ зі швидкістю сканування 0,2 мВ/с. При потенціалі 0,3 В/ХСЕ розгортка потенціалу була зупинена; потенціал

підтримували постійним протягом 1 год в ході якої реєстрували анодний струм. Величину потенціалу вибрано 0,3 В/ХСЕ, оскільки в експериментах потенціодинамічної поляризації було встановлено, що для невібруючого зразка при цьому потенціалі вже розпочинався процес пітингування, тоді як вібруючий зразок при цьому потенціалі залишається пасивним.

Також для дослідження впливу ультразвуку на анодну поведінку сталі було застосовано метод гальваностатичної поляризації. В цьому методі значення потенціалу реєструвалось в часі при пропусканні через зразок сталі струму постійної густини. Зразок поміщали в розчин і витримували до встановлення стаціонарного потенціалу. Потім протягом 1800 с накладали постійну густину струму 30 мкА/см<sup>2</sup> і реєстрували зміну потенціалу в часі. Кожні 1800 с густину струму збільшувалася на 30 мкА/см<sup>2</sup>, до 60, 90 і, нарешті, 120 мкА/см<sup>2</sup>. Такий же експеримент проводили і в умовах ультразвукової вібрації. Значення густини струму для гальваностатичної поляризації були обрані в тому діапазоні, де на поверхні сталі без накладання вібрації формуються стабільні пітинги згідно з потенціодинамічним випробуванням.

Типові потенціодинамічні криві наведені на рисунку 5.16, значення  $E_{pit}$  та  $E_{гер}$ , отримані в усіх дослідах, представлені в таблиці 5.1. 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  $E_{гер}$  був досягнутий при  $0,03 \pm 0,01$  В/ХСЕ.

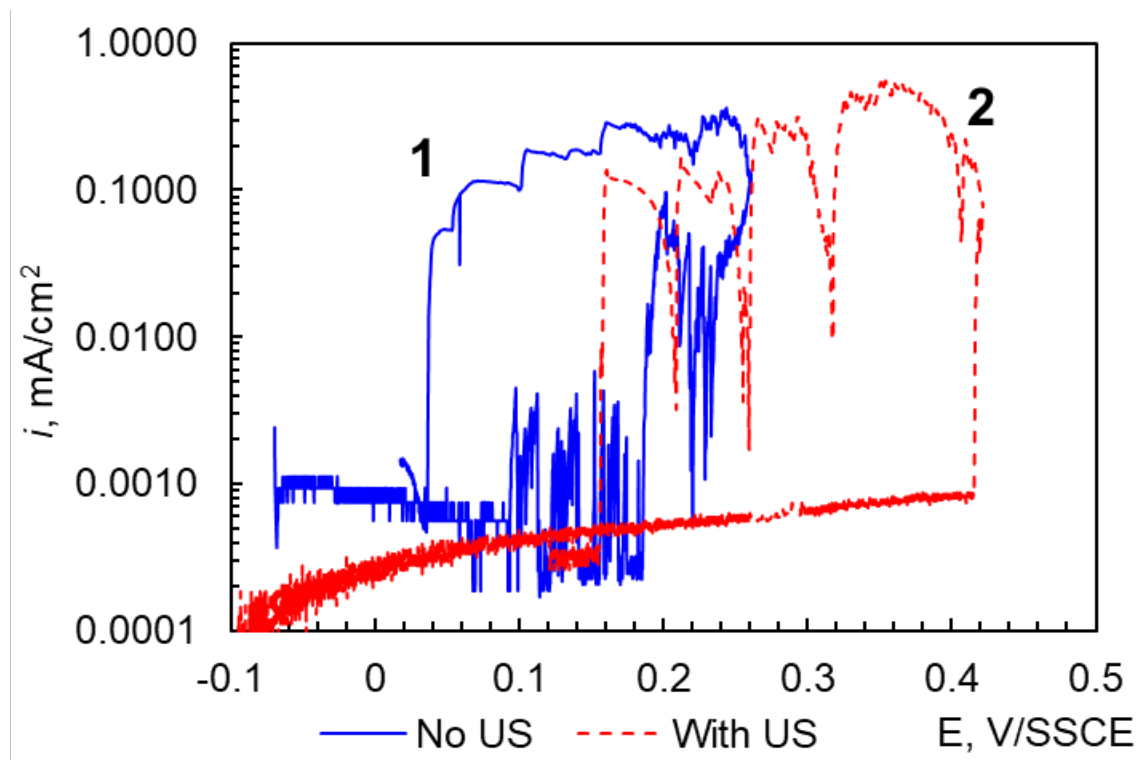


Рисунок 5.16 – Вплив ультразвукової вібрації на потенціали пітингу та репасивації нержавіючої сталі AISI 316 у 3,5% розчині NaCl: 1 – без вібрації; 2 – при накладанні ультразвукової вібрації. Швидкість розгортки – 0,2 мВ/с.

Параметри ультразвуку: частота 27 кГц, потужність 10 Вт.

Таблиця 5.1 – Потенціал пітингу  $E_{\text{pit}}$  та потенціал репасивації  $E_{\text{rep}}$  сталі AISI 316 у 3,5% NaCl в умовах накладання ультразвукової вібрації та без.

№	Без вібрації		Вібрація	
	$E_{\text{pit}}$ , В/ХСЕ	$E_{\text{rep}}$ , В/ХСЕ	$E_{\text{pit}}$ , В/ХСЕ	$E_{\text{rep}}$ , В/ХСЕ
1	0,26	0,03	0,41	0,15
2	0,26	0,04	0,45	0,19
3	0,28	0,02	0,35	0,15
4	0,25	0,04	0,47	0,22
5	0,26	0,04	0,4	0,18
Середнє	0,26±0,02	0,03±0,01	0,42±0,05	0,18±0,04

Інша ситуація спостерігається для вібруючого зразка. Густина струму нижче  $1 \text{ мА/см}^2$  спостерігає в області потенціалів нижче  $0,42 \pm 0,05 \text{ В/ХСЕ}$ . Анодніше цього потенціалу струм починає швидко зростати, і продовжує зростати навіть коли напрямок поляризації змінено. Максимальне значення густини струму досягається при потенціалі  $0,35 \text{ В/ХСЕ}$  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  $0,18 \pm 0,04 \text{ В/ХСЕ}$  при дії ультразвукової вібрації.

Порівнюючи потенціал пітингу  $E_{\text{pit}}$  та потенціал репасивації  $E_{\text{rep}}$  з ультразвуком та без нього, чітко видно, що вібрація збільшила  $E_{\text{pit}}$  на  $0,16 \text{ В}$  з  $0,26 \pm 0,02 \text{ В/ХСЕ}$  до  $0,42 \pm 0,05 \text{ В/ХСЕ}$  і  $E_{\text{rep}}$  на  $0,15 \text{ В}$  з  $0,03 \pm 0,01 \text{ В/ХСЕ}$  до  $0,18 \pm 0,04 \text{ В/ХСЕ}$ . Таким чином, накладання ультразвукової вібрації виявилось ефективним для зниження локального розчинення сталі.

Потенціостатичну поляризацію проводили для порівняння анодної поведінки сталі AISI 316 при накладанні ультразвукової вібрації та без неї. Криві залежності густини струму від часу наведені на рисунку 5.17. Для сталі без ультразвукової вібрації струм стає помітним на кривій починаючи з потенціалу  $0,24 \text{ В/ХСЕ}$  і повільно піднімається до значення  $0,25 \text{ мА/см}^2$ . Після цього відбулося різке збільшення густини струму, її величина досягла значення  $5 \text{ мА/см}^2$  і при подальшій поляризації залишилася на цьому рівні.

Для вібруючої сталі залежність струму від часу показує повільне зростання в ході анодної розгортки потенціалу. Значення густини струму стабілізується на рівні  $0,03 \text{ мА/см}^2$  коли потенціал приймає постійне значення. Через вібрацію сталі спостерігались коливання струму. Порівнюючи значення густини анодного струму вібруючих і невібруючих зразків, можна чітко побачити, що ультразвукова вібрація зменшує анодну густина струму в області пітингу принаймні в 100 разів.

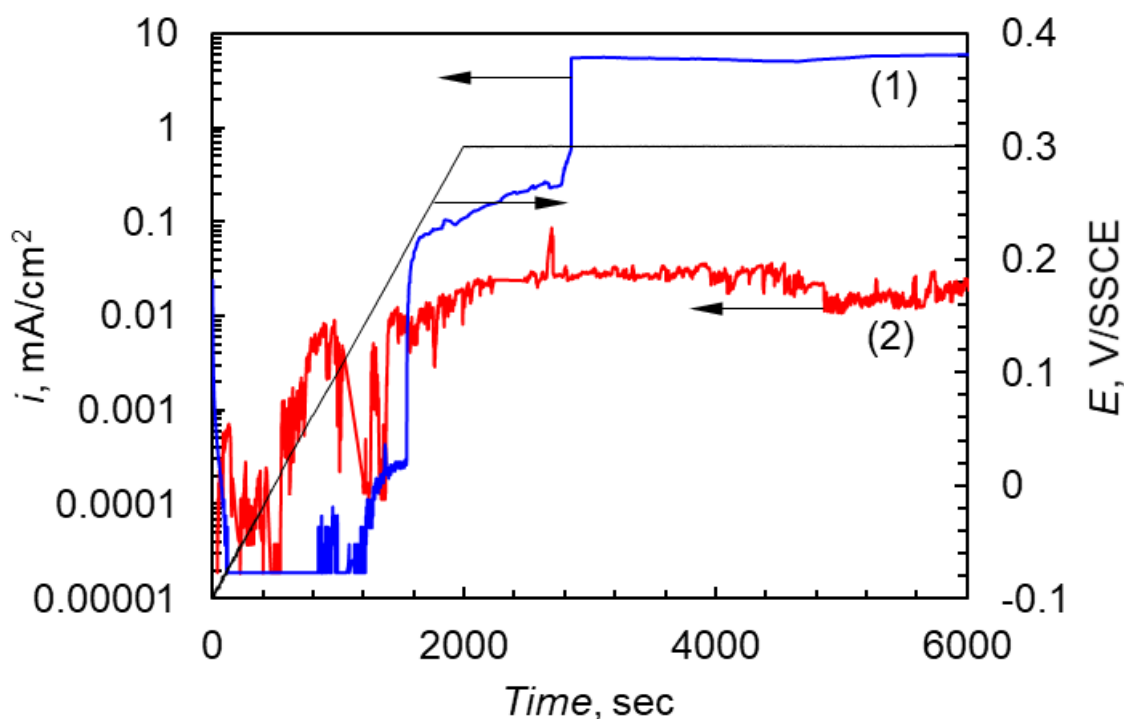


Рисунок 5.17 – Вплив ультразвукової вібрації на анодний струм розчинення нержавіючої сталі AISI 316 у 3,5% розчині NaCl: 1 – без вібрації; 2 – при накладанні ультразвукової вібрації. Прикладений потенціал 0,3 В/ХСЕ.

Параметри ультразвуку: частота 27 кГц, потужність 10 Вт.

Під час гальваностатичної поляризації було визначено мінімальний гальваностатичний потенціал піттингової корозії  $E_{pc}$  при накладанні струму постійної густини. У цьому випробуванні було випробувано 4 величини густини струму від 30 до 120  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , кожна з яких була прикладено впродовж 1800 с.

Залежності густини струму та потенціалу від часу наведені на рисунку 5.18. Накладання струму густиною 30  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  не призводить суттєвих відмінностей в значеннях потенціалу  $E_{pc}$  для вібруючого та невібруючого зразків. При більш високих густинах струму значення  $E_{pc}$  невібруючої сталі становить  $0,02 \pm 0,02$  В/ХСЕ. Значно анодніше значення було отримано для вібруючої сталі. При густині прикладеного струму 90  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$   $E_{pc}$  становить  $0,1 \pm 0,02$  В/ХСЕ.

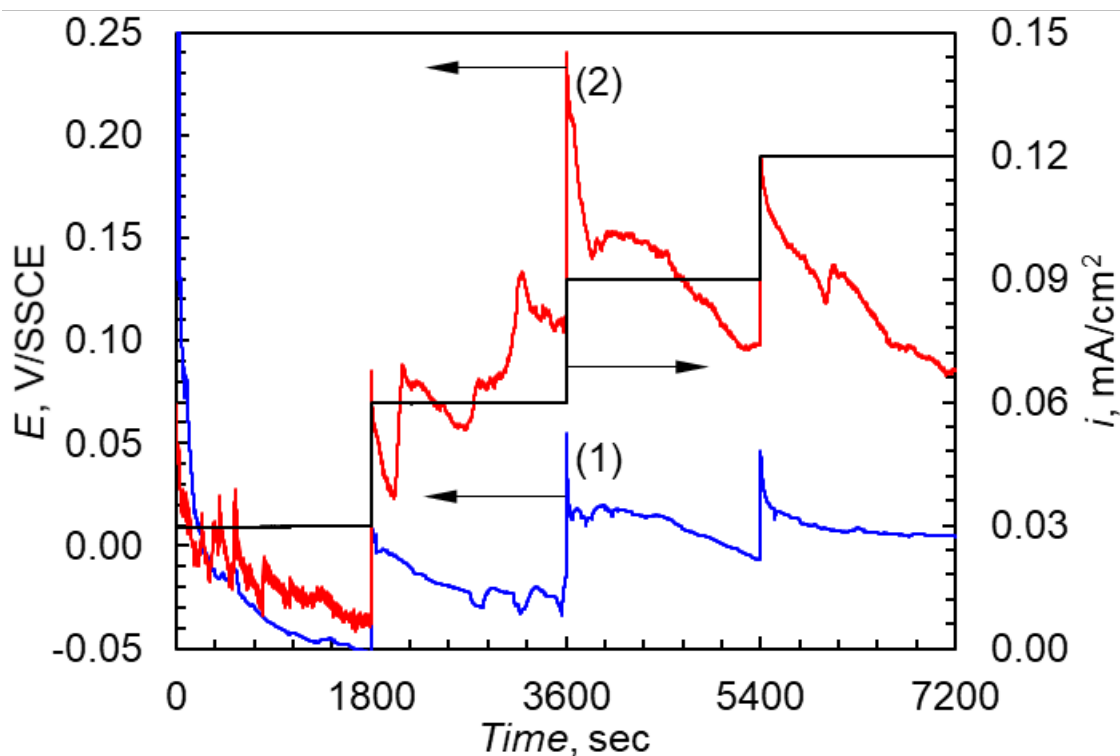


Рисунок 5.18 – Вплив ультразвукової вібрації на потенціал нержавіючої сталі AISI 316 у 3,5% розчині NaCl: 1 – без вібрації ; 2 – при ультразвуковій вібрації. Густина прикладеного струму 30-120 мкА/см<sup>2</sup>. Параметри ультразвуку: частота 27 кГц, потужність 10 Вт.

Порівнюючи результати потенціодинамічної та гальваностатичної поляризації можна побачити, що значення  $E_{pit}$ , отримані в процесі потенціодинамічних випробувань, набагато вищі, тобто процес ініціювання пітингу є повільнішим, ніж швидкість розгортки потенціалу. Однак значення  $E_{гер}$  при потенціодинамічній поляризації корелюють зі значеннями  $E_{рс}$  при гальваностатичній поляризації для вібруючих та невібруючих зразків.

Мікрофотографії поверхні сталі наведені на рисунку 5.19. Для кожного зразка була проаналізована вся поверхня та представлені типові області пітингу. На рис. 5.19а показаний пітинг, що розвинулася на поверхні сталі під час гальваностатичної поляризації. Залежність потенціалу від часу для даного зразка показана на рис. 5.18. На відміну від цього, серія значно менших пошкоджень була виявлена на поверхні сталі після поляризації в умовах накладання ультразвукової вібрації (рис. 5.19б).

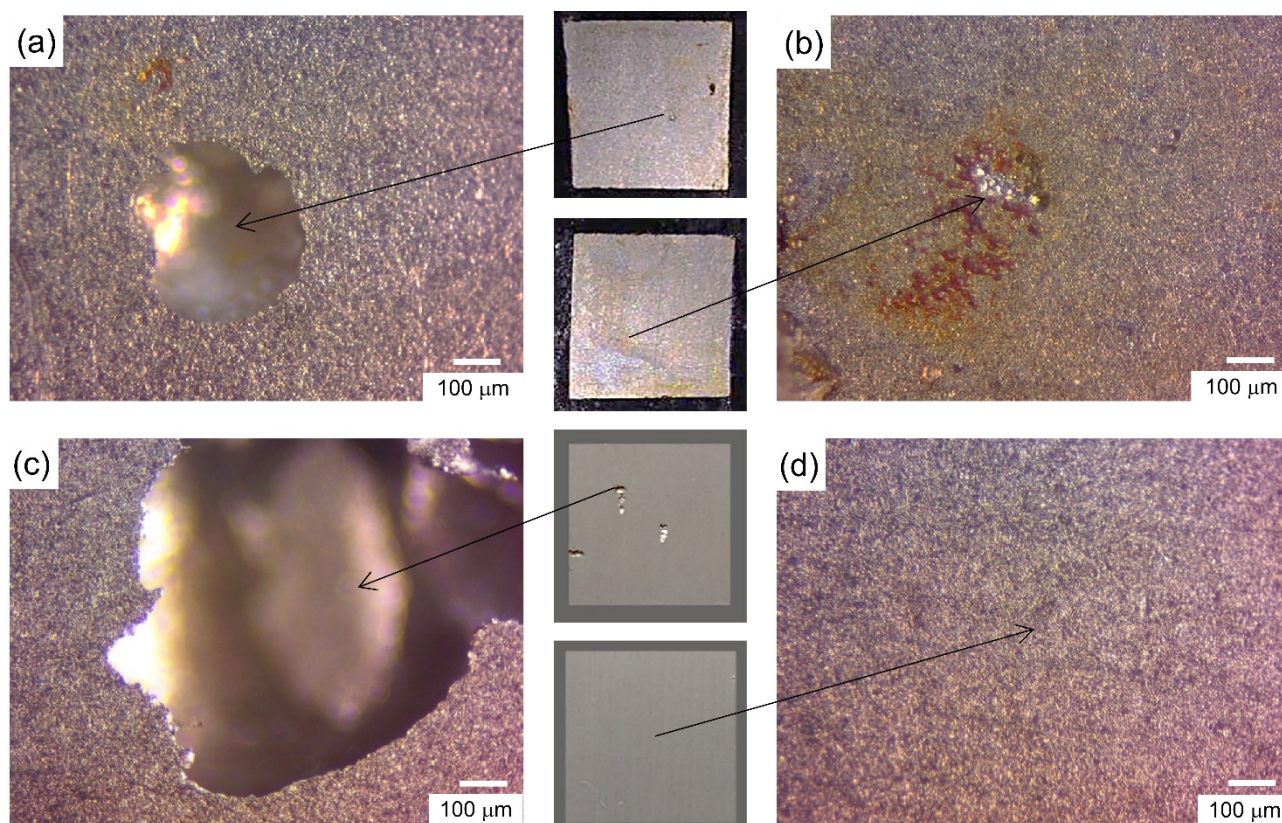


Рисунок 5.19 – Поверхня сталі AISI 316 після гальваностатичної (а, б) та потенціостатичної (с, d) поляризації в умовах ультразвукової вібрації (b, d) та без вібрації (а, с). Параметри ультразвуку: частота 27 кГц, потужність 10 Вт.

Такі ж результати були отримані в досліді при потенціостатичній поляризації. Пітинг діаметром 1 мм і глибиною 20 мкм утворився через 1 год поляризації при потенціалі 0,3 В/ХСЕ (рис. 5.19с). На противагу цьому, поверхня сталі, що в ході випробувань піддавалась ультразвуковій вібрації, не має ознак розчинення. Результати добре узгоджуються із залежностями густини анодного струму від часу, вищі значення анодного струму відповідають більшій кількості пітингів, і самі пітинги глибші.

Відомо, що морфологія пітингів залежить від умов її росту [257-258]. Більш високий анодний потенціал призводить до відкритої поверхні пітингу [259]. У потенціостатичних випробуваннях при прикладеному потенціалі +0,3 В/ХСЕ формуються пітинги діаметром 600 мкм, без поверхневого шару і не сферичної форми (рис. 5с). Подібна морфологія пітингів спостерігалася при гальваностатичних випробуваннях, але діаметр пітингів був меншим –



300 мкм (рис. 5.19а). В умовах ультразвукової вібрації утворюється кілька дрібних пітингів діаметром 10-20 мкм (рис. 5.19 б), які мають форму півсфер, тобто ультразвукова вібрація видаляє рихлі осади над отвором пітингу.

Можливий механізм впливу ультразвукової вібрації на локальне розчинення нержавіючої сталі можна пояснити наступною схемою (рис. 5.20). Відповідно до сучасних поглядів, пітингова корозія металів у пасивному стані відбувається у три послідовні етапи [147]. Перша стадія – зародження пітингу (рис. 5.20а). Не всі зародки перейдуть в пітинги, лише ті зародки, що змогли проіснувати впродовж першої стадії переходять у другу – стадію метастабільного росту (рис. 5.20б). На цій стадії 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, цей захисний шар 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 другої стадії – стадію метастабільного росту, переходять на третю стадію – стадію стабільного росту пітингу (рис. 5.20 в). Тут дифузійний бар'єр, що запобігає підвищенню рН в зоні пітингу, утворюється вже за рахунок глибини самого пітингу. За рахунок малого діаметру глибокого пітингу не відбувається змішування розчину зони пітингу і об'єму розчину, тому пітинг просувається в метал.

Кілька робіт були присвячені дослідженню впливу видалення захисного шару на репасивацію метастабільних пітингів [260]. В ході численних досліджень в умовах ультразвукової кавітації було встановлено, що кавітаційні бульбашки можуть зруйнувати захисний шар над отвором пітингу, тим самим сприяючи репасивації пітингів [208-211]. Отже, механізм пригнічення росту пітингів при введенні ультразвукових коливань в розчин – це кавітаційна ерозія захисного шару над отвором пітингу.

В той же час, в умовах ультразвукової вібрації кавітація не є ключовим фактором репасивації. Відомо, що ультразвукова вібрація широко використовується для очищення різних типів поверхонь від будь-яких забруднень [261-263]. Накладання на поверхню ультразвукових коливань веде до утворення механічної вібрації з прискоренням до  $10^4g$ . Якщо розглянути частинку осаду на поверхні металу, на неї 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. 5.20 г), сила інерції збігається із силою адгезії, і частинка залишається на поверхні. Однак, коли напрямок коливань змінюється на протилежний, сила інерції спрямована проти сили зчеплення і положення частинки буде залежати від того, яка сила виявиться більшою. Будь-які частинки, прикріплені до поверхні силами адгезії відпадуть, як тільки сила інерції буде перевищувати силу адгезії (рис. 5.20 д). 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. Сила інерції, яка діє на захисний шар над отвором пітингу, залежить від маси захисного шару та прискорення вібрації. Встановлено, що ультразвукова вібрація на частоті 27 кГц та при потужності 10 Вт є достатньою для видалення захисного шару над отвором пітингу та подальшої його репасивації.

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 захисних шарів над отворами пітингів, так і від неметалевих включень, розташованих на поверхні, які, як відомо, сприяють появі зародків пітингу.

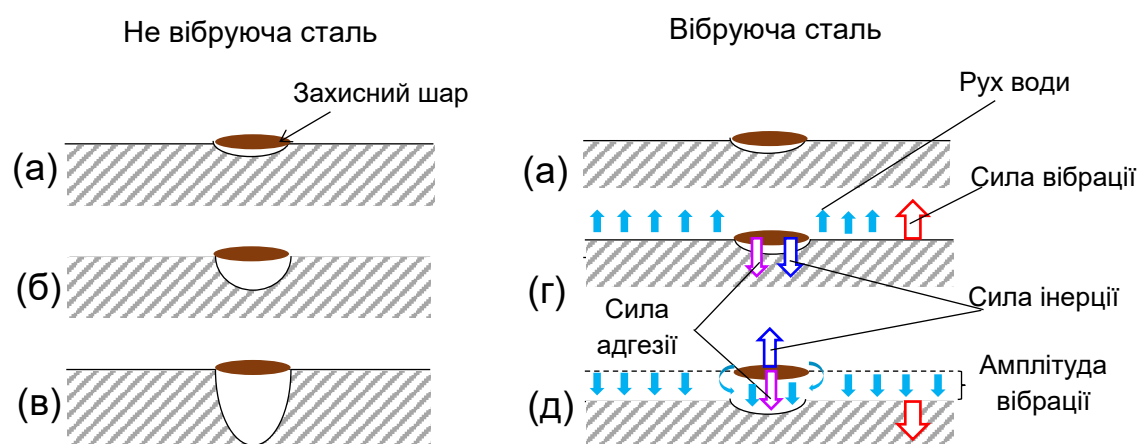


Рисунок 5.20 – Схема пригнічення пітингу при застосуванні ультразвукової вібрації: а) зародження пітингу; б) метастабільний пітинг; в) стабільний пітинг; г-д) вплив вібрації.

## 5.2 Вплив осаду на теплообмінній поверхні нержавіючої сталі на стійкість до пітингової корозії

Поверхня нержавіючої сталі під час експлуатації в промисловості ніколи не буває чистою, як у лабораторних умовах. Найчастіше поверхня забруднюється різними типами осадів: продуктами корозії, накипом, мікроорганізмами, нафтопродуктами або органічними речовинами. Продукти корозії і накип не є результатом взаємодії теплообмінної поверхні з водою, вони наносяться на неї в процесі експлуатації у воді господарсько-питного

призначення. Наявність поверхневих відкладень може суттєво впливати на процес корозії, тому доцільно дослідити вплив двох найбільш поширених типів поверхневих відкладень теплообмінних поверхонь з нержавіючої сталі: карбонатного накипу та іржі та утворення та розвиток пітингів.

З літератури відомо, що продукти корозії заліза здатні адсорбувати хлорид-іони, які є активаторами корозійного процесу для сталей, що схильні до пасивації. Кількісно визначити вплив адсорбованих хлоридів на корозійну стійкість можливо лише експериментально, оскільки обрахунок кількості осаду продуктів корозії на поверхні сталі, кількості адсорбованих хлорид-іонів та їх сумарного впливу є надто складною розрахунковою задачею.

На першому етапі дослідження було проведено експериментальне визначення адсорбції хлоридів продуктами корозії сталі. Ізотерми адсорбції, отримані при рН 6, показують сорбцію аніонів  $\text{Cl}^-$  продуктами корозії заліза на поверхні сталевих стружки та гідроксиду заліза (рис. 5.23). Ізотерми демонструють, що оксиди заліза здатні накопичувати іони  $\text{Cl}^-$  з розчину.

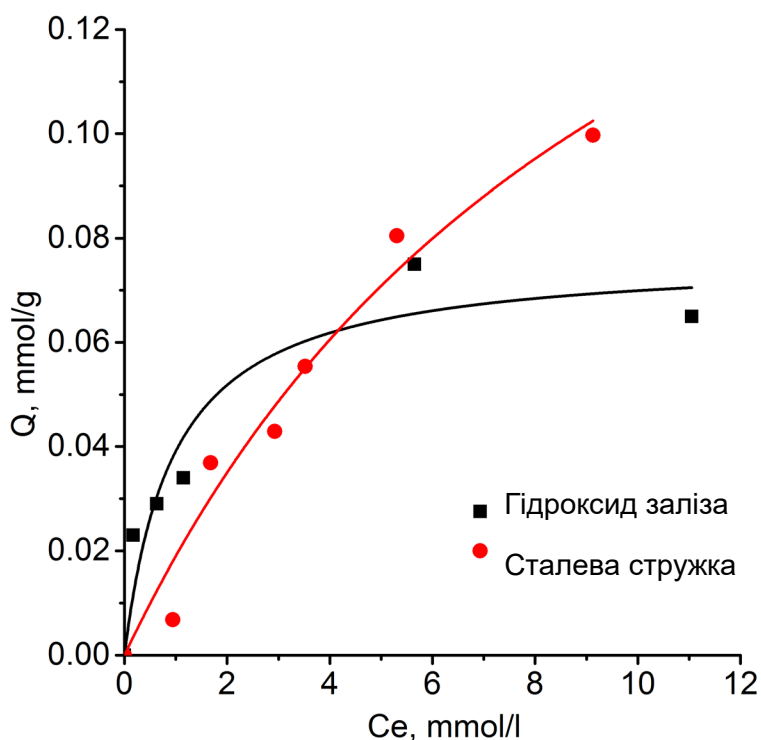


Рисунок 5.23 – Сорбція хлорид-іонів на поверхні сталевих стружки та гідроксиду заліза.

Відносно високі значення адсорбції в обох випадках є результатом високої питомої поверхні підготовлених зразків продуктів корозії заліза. Свіжосформовані гідратовані оксиди заліза на поверхні сталевий стружки також мають високу адсорбційну ємність. Для опису отриманих даних були використані моделі Ленгмюра та Фрейндліха. Розрахункові параметри моделі Ленгмюра (таблиця 5.2) показують відносно низьку адсорбційну здатність ( $Q_{\max}$ ) для гідроксиду заліза до 0,08 ммоль/г, порівняно зі сталевий стружкою з максимальною адсорбційною здатністю 0,22 ммоль/г.

З іншого боку, константа Ленгмюра ( $K_L$ ), яка характеризує ступінь взаємодії між адсорбатом ( $Cl^-$ ) і поверхнею, у 10 разів вища для гідроксиду заліза порівняно зі сталевий стружкою. Цей результат, ймовірно, пов'язаний з різницею мінералогічного або фазового складу гідроксиду заліза та свіжоутвореної іржі на поверхні металевий стружки.

Таблиця 5.2 – Параметри моделі Фрейндліха та Ленгмюра.

Зразок	Модель Фрейндліха			Модель Ленгмюра		
	$K_F$ л/ммоль	$n$	$R^2$	$K_L$ л/ммоль	$Q_{\max}$ , ммоль/г	$R^2$
Fe(OH) <sub>3</sub>	0,037	3,48	0,899	1,04	0,08	0,897
Сталева стружка	0,021	1,38	0,946	0,09	0,22	0,963

Сорбція хлорид іонів може відбуватися за допомогою різних механізмів. Одним із ймовірних механізмів є специфічна адсорбція на іонізованій поверхні гідроксильних груп ( $>Fe-OH$ ). Також можливе утворення (осадження) акагеніту ( $FeO_{0,833}(OH)_{1,167}Cl_{0,16}$ ) [264] або інших хлорид-вмісних продуктів корозії [265]. Адсорбція за цими двома механізмами також сильно залежить від рН.

Осадження іржі на поверхні теплообміну призводить до накопичення іонів  $Cl^-$ , що може спричинити пітингову корозію, навіть якщо концентрація хлоридів в об'ємі розчину досить низька, щоб викликати руйнування пасивної

плівки на поверхні нержавіючої сталі. Щоб з'ясувати вплив адсорбованих хлоридів на корозійну стійкість сталі спочатку було досліджено вплив концентрації хлориду на потенціал пітингу. Отримано ряд потенціодинамічних кривих для нержавіючої сталі в розчинах NaCl з різною концентрацією: 1,1-3,5 г/л. Результати наведені на рисунку 5.24. Можна відзначити, що в діапазоні концентрацій 1,1-3,5 г/л спостерігається напівлогарифмічна залежність потенціалу пітингу від концентрації хлориду: підвищення концентрації хлориду від 1,1 до 3,5 г/л зменшує значення потенціалу пітингоутворення  $E_{pit}$  з 0,45 до 0,24 В/ХСЕ.

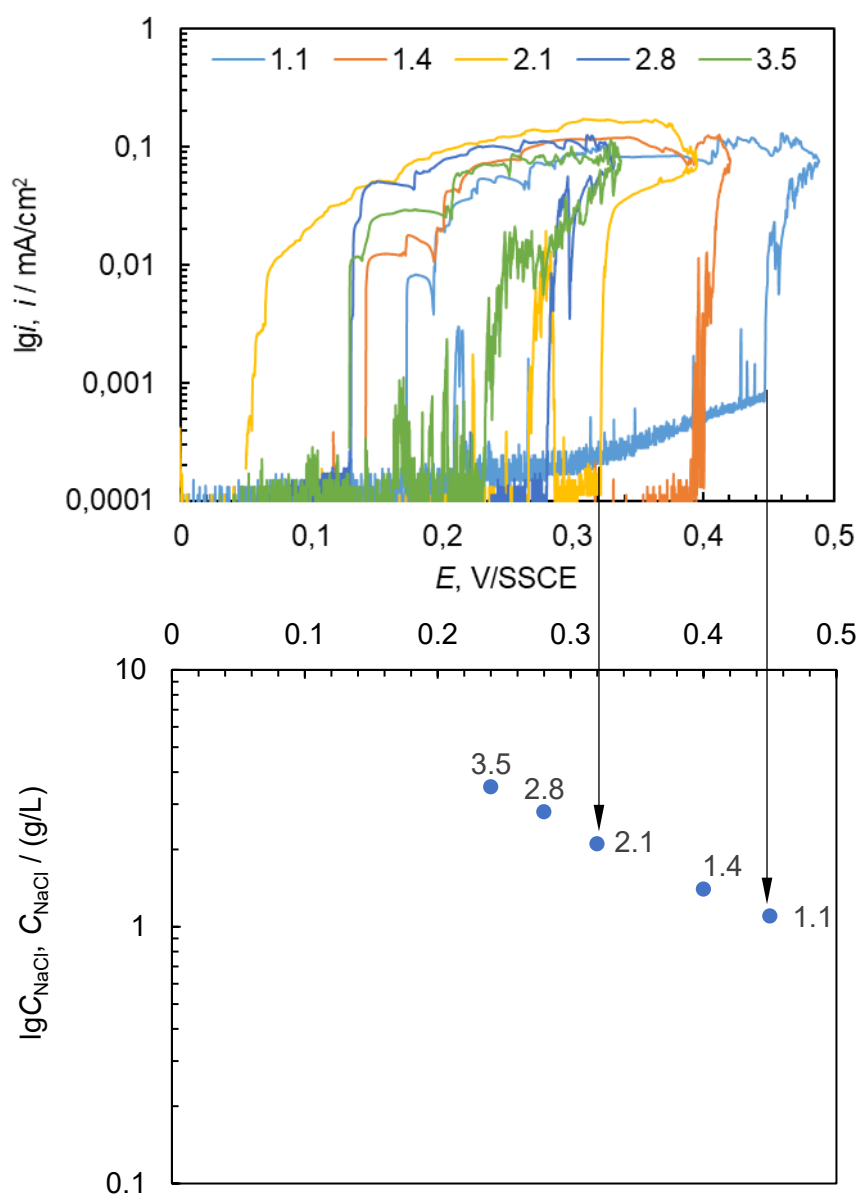


Рисунок 5.24 – Вплив вмісту хлоридів на потенціал пітингу сталі AISI 316 в розчині NaCl різної концентрації: 1,1 – 3,5 г/л.

У наступному експерименті зразки з нержавіючої сталі занурювали у розчин, що містить сталеву стружку, яка попередньо кородувала в цьому розчині протягом 1 тижня з утворенням іржі. Концентрація хлоридів у цьому розчині становила 2,8 г/л. Після 2 тижнів експозиції шар іржі наносився на поверхню нержавіючої сталі і, вірогідно, містив адсорбовані іони  $\text{Cl}^-$ . Після осадження продуктів корозії, зразки з нержавіючої сталі були перенесені до електрохімічної комірки, заповненої розчином 2,8 г/л  $\text{NaCl}$ , де було проведено визначення пітингостійкості. Для порівняння, 5 зразків з нержавіючої сталі були витримані в розчині 2,8 г/л  $\text{NaCl}$  той самий період часу, але без іржі. Ці зразки також були електрохімічно випробувані для оцінки пітингостійкості. Криві потенціодинамічної поляризації, отримані для нержавіючої сталі AISI 316, представлені на рис. 5.25, а визначені із них дані потенціалів – у таблиці 5.3.

Потенціодинамічні криві, отримані на поверхні сталі, вкритій шаром продуктів корозії, демонструють стабільне зростання струму до досягнення потенціалу пітингу  $E_{\text{pit}}$ . В той же час, для чистої поверхні сталі анодний струм залишається практично незмінним під час анодної поляризації до пробою пасивної плівки. Зростання струму на поверхні з шаром продуктів корозії можна пояснити електрохімічним окисленням продуктів корозії, проте зростання струму не впливає на визначення  $E_{\text{pit}}$ . Пробій пасивної плівки легко фіксується за різким збільшенням анодного струму на 2 порядки.

З результатів потенціодинамічної поляризації видно, що осадження іржі на поверхні нержавіючої сталі AISI 316 та можлива адсорбція хлоридів не призводять до будь-якого помітного зниження пітингостійкості нержавіючої сталі AISI 316. Це означає, що накопичення продуктів корозії у воді, що містить хлорид-іони, не спричиняє подальше зниження корозійної стійкості поверхні теплообміну з нержавіючої сталі. Порівняно низька сорбція  $\text{Cl}^-$  на іржі у поєднанні з відносно тонким шаром іржі, осадженому на поверхні сталі, є недостатньою для того щоб ініціювати пітингову корозію у випробуваних умовах.

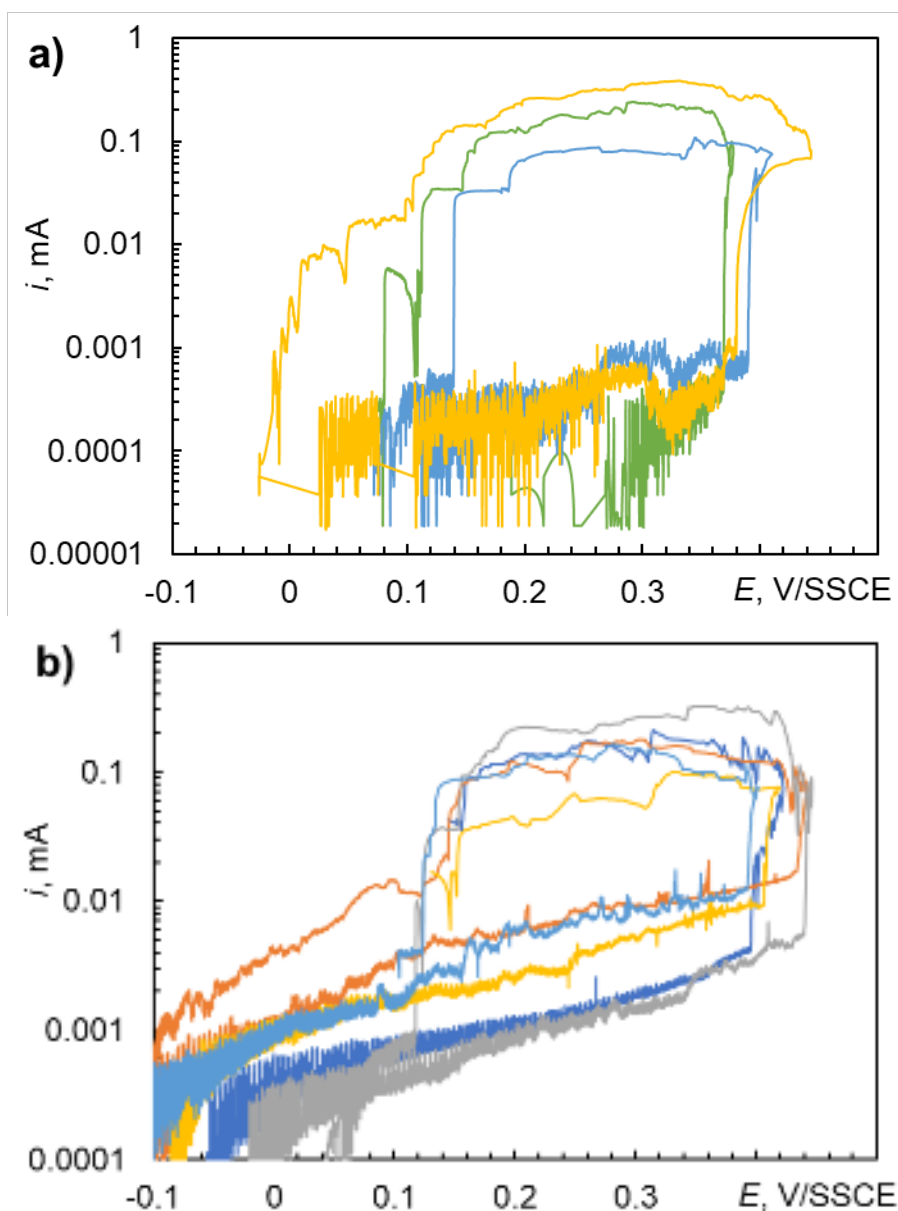


Рисунок 5.25 – Вплив осадження продуктів корозії впродовж 2 тижнів на пітингостійкість сталі AISI 316 в розчині 2,8 г/л NaCl: а) – без продуктів корозії заліза, б) – з шаром продуктів корозії заліза.

Таблиця 5.3 – Результати визначення пітингостійкості сталі AISI 316 в розчині 2,8 г/л NaCl

No	Чиста поверхня		Поверхня з продуктами корозії	
	$E_{pit}$ , В/ХСЕ	$E_{rep}$ , В/ХСЕ	$E_{pit}$ , В/ХСЕ	$E_{rep}$ , В/ХСЕ
1	0,38	0,13	0,44	0,12
2	0,37	0,08	0,41	0,15
3	0,39	-0,05	0,40	0,14



Іншим типом осаду на теплообмінній поверхні є шар накипу. Для дослідження впливу цього осаду на стійкість до пітингу були проведені дослідження пітингостійкості сталі, вкритої шаром накипу. Накип наносили на поверхню з нержавіючої сталі AISI 316 за допомогою електрохімічного зсуву вуглекисневої рівноваги шляхом катодного відновлення кисню. Залежність струму відновлення кисню від часу наведена на рисунку 5.26.

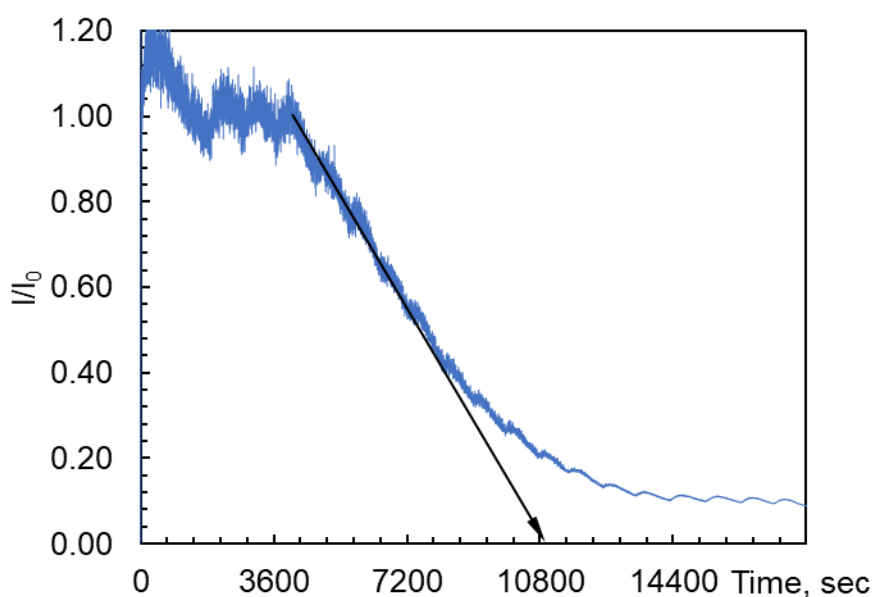


Рисунок 5.26 – Зниження струму відновлення кисню внаслідок осадження карбонату кальцію на поверхні сталі AISI 316 в ході катодної поляризації у водопровідній воді.

Хроноамперограма формування карбонатного осаду на поверхні сталі має традиційний вигляд, складається із трьох ділянок. Перша ділянка – індукційний період, впродовж якого відбувається формування центрів кристалізації карбонату. Струм поляризації на початку цієї ділянки (початкові 1200 с) був вищим, через відновлення оксидної плівки на поверхні. Через 4200 с поляризації струм починає зменшуватися, відбувається перехід до другого етапу – кристалізація осаду. На цьому етапі залежність струму від часу практично лінійна, відбувається закриття поверхні осадом внаслідок розростання утворених зародків. Характеристикою осаду на другій ділянці є час осадження  $t_s$ , що визначали шляхом екстраполяції лінійної ділянки

хроноамперограми до вісі часу, як показано на рисунку 5.26. Визначене значення часу осадження  $t_s$  становило близько 11000 секунд або 3 години. Нарешті третя ділянка на хроноамперограмі – це ділянка стаціонарного струму. На цій ділянці струм відновлення кисню перестає знижуватись і приймає постійне значення. В даному досліді струм зменшився в 10 разів і досяг 10% початкового значення. Порівнюючи початкове та досягнуте значення струму, розрахована ступінь блокування поверхні карбонатом кальцію становить 90 %. Коливання струму на хроноамперограмі є викликані впливом термостатування.

Морфологію накипу досліджували за допомогою растрової електронної мікроскопії, знімки наведені на рисунку 5.27. Поверхня сталі вкрита кристалами карбонату кальцію в модифікації кальциту, який легко впізнати за ромбоєдричною формою. Розмір кристалів, визначений із зображень РЕМ, становить 5-15 мкм.

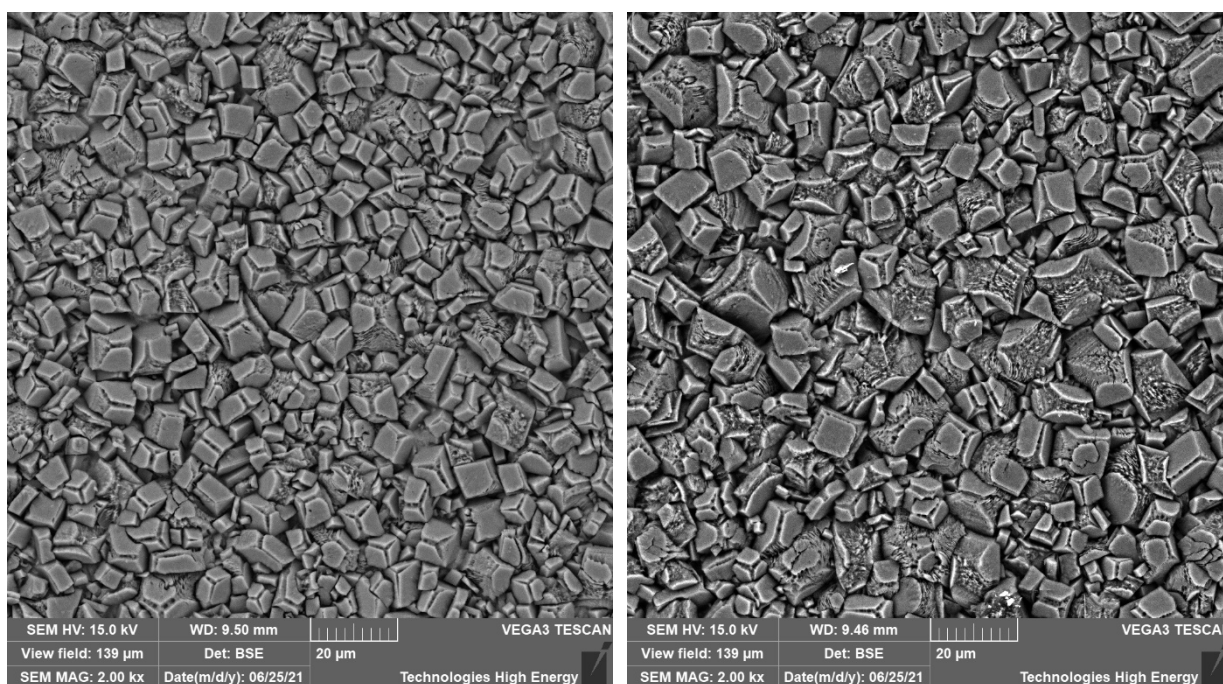


Рисунок 5.27 – Мікрофотографії поверхні осаду карбонату кальцію, осадженого на поверхні сталі AISI 316 методом електрохімічного зсуву вуглекисневої рівноваги.

Зразки сталі з нанесеним накипним шаром переносили до електрохімічної комірки де визначали пітингостійкість. Поляризаційні залежності наведені на рисунку 5.28, а результати визначення потенціалів пітингування та репасивації наведені у таблиці 5.4.

Значення потенціалу пітингу чистої поверхні та поверхні з осадом карбонату кальцію становить 0,22-0,24 В/ХСЕ. Це означає, що осадження шару накипу на поверхні сталі, що блокує поверхню від доступу кисню на 90 %, не перешкоджає проникненню іонів хлориду. Отже, накипний шар, будучи ефективним бар'єром для запобігання кисневій корозії маловуглецевої сталі, не є ефективним бар'єром проти іонів хлориду, які викликають пітингову корозію. Мікрофотографії поверхні металу з осадом карбонату кальцію після корозійних випробувань наведені на рисунку 5.29.

Таблиця 5.4 – Результати визначення пітингостійкості сталі AISI 316 в розчині 35 г/л NaCl

No	Чиста поверхня		Поверхня з шаром накипу	
	$E_{pit}$ , мВ/ХСЕ	$E_{rep}$ , мВ/ХСЕ	$E_{pit}$ , мВ/ХСЕ	$E_{rep}$ , мВ/ХСЕ
1	0.21	0.07	0.22	0.01
2	0.205	-0.04	0.23	0.007
3	0.215	-0.13	0.225	-0.043

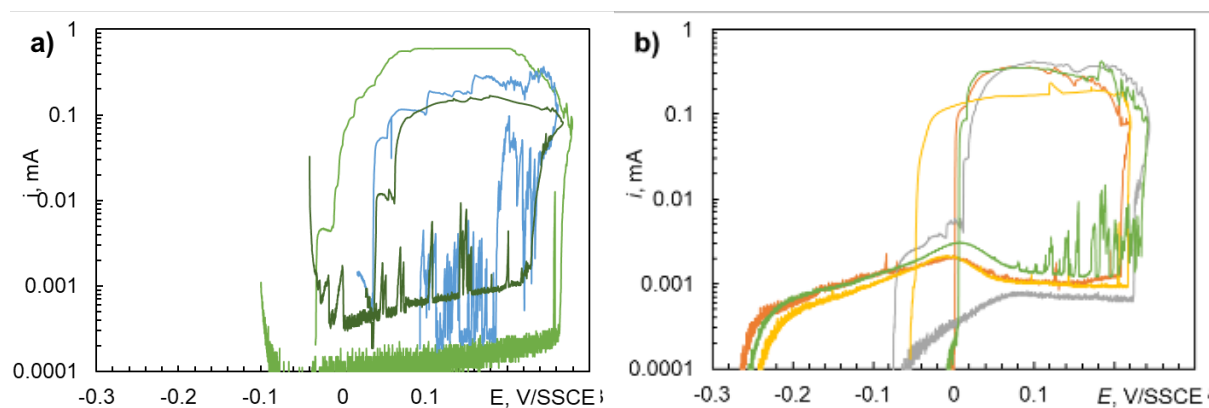


Рисунок 5.28 – Вплив осадження карбонату кальцію на пітингостійкість сталі AISI 316 в розчині 35 г/л NaCl: а) – без осаду, б) – з осадом карбонату кальцію.

Згідно з отриманими даними, осадження на поверхні сталі AISI 316 як шару іржі так і шару накипу не впливає на утворення пітингу. Однак, утворення пітингу впливає на шар карбонату на поверхні. Відомо, що пітингова корозія проходить у три послідовні стадії, а саме зародження пітингів, метастабільний та стабільний ріст пітингу. Коли ріст пітингу переходить у другу стадію, середовище всередині пітингу стає кислим, отже, розчинення металу відбувається швидше, і пітинг поширюється вглиб металу. Продукти розчинення металу і кислота витікають з пітингу і розчиняють карбонат кальцію, що був попередньо осаджений навколо пітингу.

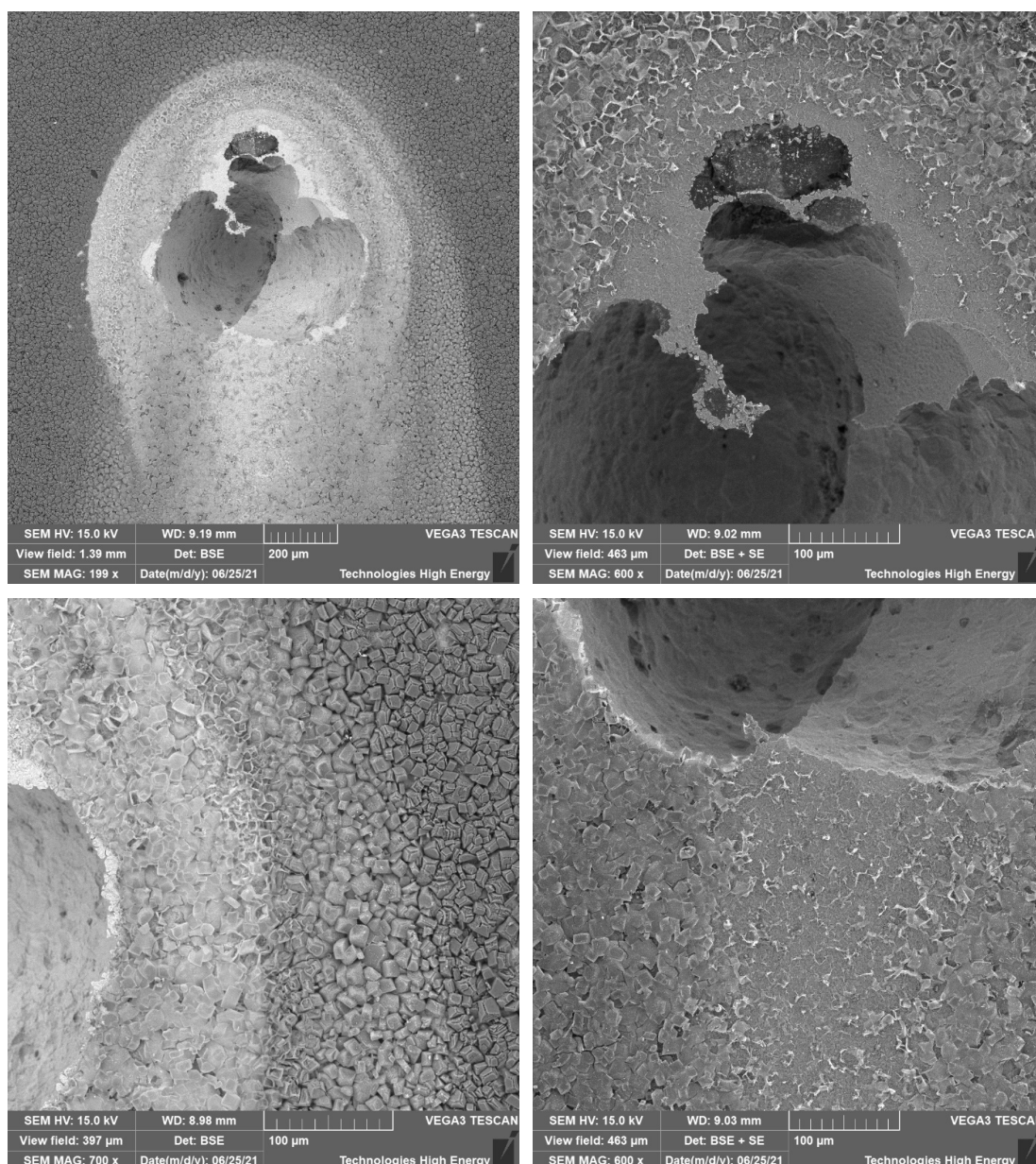


Рисунок 5.29 – Пітингові ураження та сліди продуктів корозії навколо на поверхні сталі AISI 316, вкритої шаром осаду карбонату кальцію.

### 5.3 Захист сталі від корозії та накипоутворення реагентами комплексної дії за впливу ультразвуку

У четвертому розділі роботи наведені результати застосування екстрактів рослинної сировини в якості інгібіторів накипу і корозії сталевого теплообмінного обладнання. В цьому розділі наведені дані по використанню ультразвуку для зниження накипоутворення в пластинчатих теплообмінниках шляхом вібраційного видалення осаду. Тому доцільно дослідити можливості сумісної дії реагентів комплексної дії проти накипу і корозії в умовах дії ультразвуку для зниження корозії та накипоутворення на сталевих теплообмінних поверхнях. Залежності питомої маси осаду від тривалості випробувань для різних умов осадження наведені на рис. 5.30.

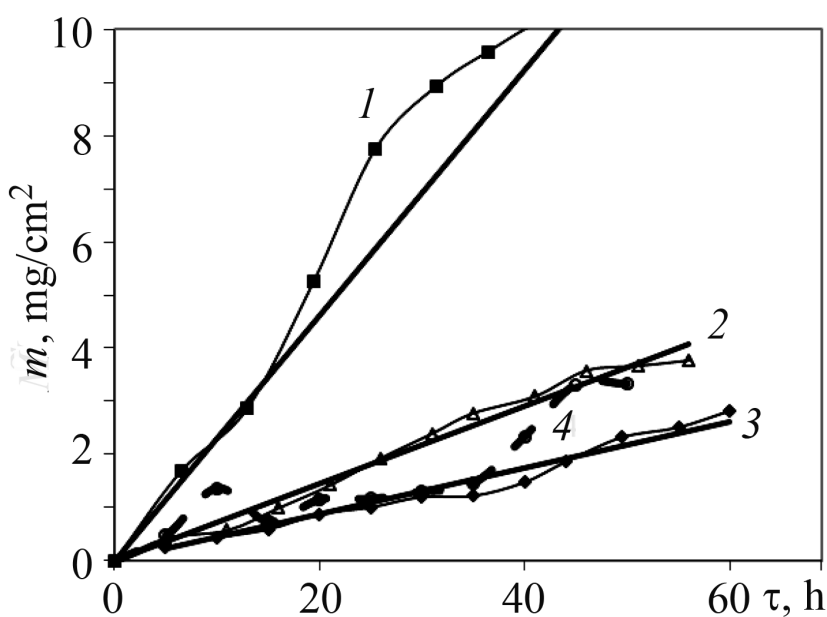


Рисунок 5.30 – Зміна питомої маси накипу для різних умов осадження:  
 1 – без обробки води; 2 – з ультразвуком; 3 – з 2 мг/дм<sup>3</sup> ОЕДФ; 4 – 2 мг/дм<sup>3</sup> ОЕДФ з ультразвуком.

Швидкість накипоутворення у твердій воді без обробки становить 2,31 г/(м<sup>2</sup>·год) (рис. 5.33, крива 1). Додавання у воду 2 мг/дм<sup>3</sup> ОЕДФ (крива 3) знижує швидкість накипоутворення до 0,43 г/(м<sup>2</sup>·год), тобто майже у 5,4 рази.

Ультразвук малої потужності також зменшує швидкість накипоутворення до  $0,73 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ , проте його ефективність нижча (крива 2), осадження накипу знижується лише у 3,2 рази. Механізму дії органофосфонатів на накипоутворення присвячено чимало праць. Зокрема вказано, що протинакипну дію низки органічних реагентів визначає їх вибіркова адсорбція на активних центрах кристалів карбонату кальцію, що перешкоджає їх подальшому росту і агрегації [15].

Слід очікувати, що за комбінованої обробки води ОЕДФ і ультразвуком швидкість осадження накипу матиме проміжне значення між результатами кожного з окремих методів. Проте, експериментальна залежність швидкості накипоутворення за комбінованої обробки води ультразвуком і ОЕДФ (рис. 5.33, крива 4) має нелінійний характер. Коливання показників пов'язані з одночасним утворенням нових кристалів та частковим розчиненням накипу і переходом його в шлам. Після 40 годин випробувань комбінованою обробкою поверхня сталі вкрита великою кількістю кристалів накипу у формі зірки, причому його структура впорядкованіша, ніж за реагентної обробки без ультразвуку. Можливо, це пов'язано з погіршенням адсорбції ОЕДФ на зародках кристалів під впливом ультразвукових коливань або з руйнуванням молекул ОЕДФ, що призводить до зниження протинакипної ефективності. Як вказано вище, подібні результати отримали автори в роботі [267] під час дослідження впливу ультразвукового опромінення на ріст кристалів кальциту в присутності антискалantu НТФ. Очевидно, що такий режим ультразвукової обробки погіршував антискалантну дію НТФ внаслідок втрати частини активних координаційних груп ліганда-донора для утримання поверхневих іонів  $\text{Ca}^{2+}$ .

Залежності миттєвої швидкості корозії сталі від часу за різних умов наведено на рис. 5.34. Швидкість корозії сталі у воді високої твердості швидко знижується і набуває найнижчих значень –  $0,02 \text{ мм/рік}$  (рис. 5.34, крива 1). Захисні властивості шару накипу створюють надійний бар'єр для доступу кисню, проте, в умовах експлуатації теплообмінних апаратів зростаюча

товщина накипу суттєво погіршуватиме теплопередачу. Під час осадження накипу в присутності реагенту ОЕДФ або за дії ультразвуку швидкість корозії також знижується, але досягнуті значення вищі – 0,05 мм/рік та 0,1 мм/рік, відповідно. Зниження захисних властивостей шару накипу пов'язано зі зміною його товщини (рис. 5.33).

Протикорозійні властивості утвореного шару накипу за комбінованої обробки води виявились вищими, ніж за дії ОЕДФ та ультразвуку окремо. Вже на початку випробувань швидкість корозії встановлюється на рівні 0,04 мм/рік (рис. 5.31, крива 4), що нижче за результати, отримані за обробки води ультразвуком (крива 2) або реагентом ОЕДФ (крива 3). Мікроскопічний аналіз поверхні за комбінованої обробки показав, що тонка захисна плівка утворюється на поверхні сталі з органофосфонатного ліганду та іонів  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$  вже в перші години випробувань. Плівка мала синьо-райдужний відтінок з незначною кількістю розгалужених дрібних кристалів карбонату.

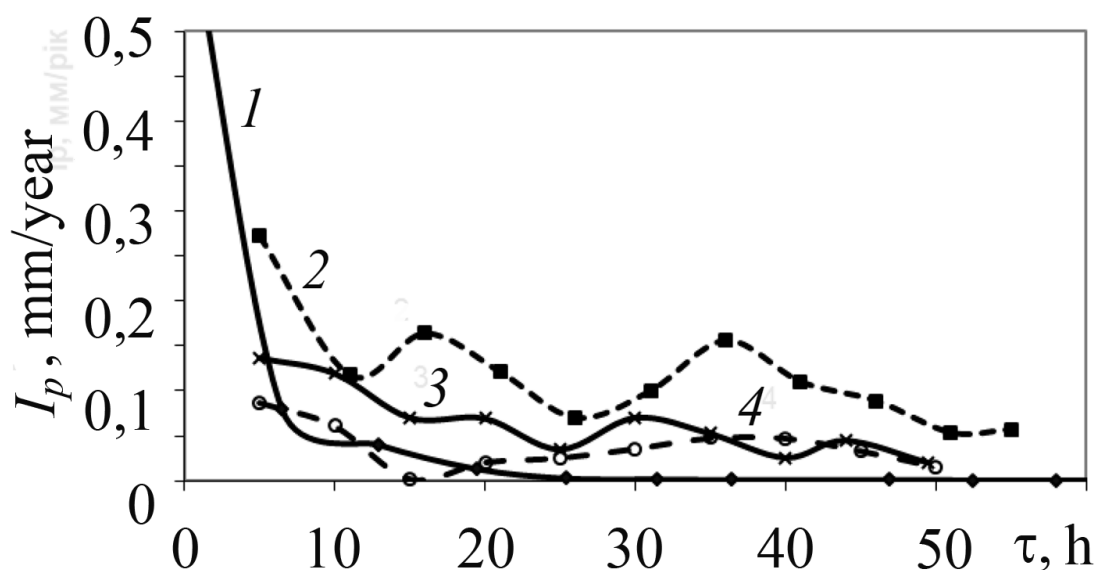


Рисунок 5.31 – Зміна швидкості корозії сталі 08кп за різних умов обробки води: 1 – без обробки; 2 – з ультразвуковою обробкою; 3 – з обробкою 2 мг/дм<sup>3</sup> ОЕДФ; 4 – за комбінованої обробки ультразвуком та реагентом 2 мг/дм<sup>3</sup> ОЕДФ.

Аналіз сучасної науково-технічної літератури свідчить, що перспективними інгібіторами корозії та накипоутворення є екстракти відходів харчової промисловості або переробки рослинної сировини. Встановлена ефективність використання екстрактів оливкового листа, шафрану, листя яблуні африканської та насіння люпину [95, 96, 115, 268]. Показано, що суттєву протинакипну та протикорозійну ефективність забезпечують рослинні екстракти, які містять у своєму складі поліфенольні сполуки, полісахариди, алкалоїди, глікозиди та амінокислоти. У зв'язку з цим, для захисту сталі від корозії та накипоутворення доцільна валоризація вітчизняних відходів олійної промисловості, а саме, шроту ріпаку. В екстракті шроту ріпаку міститься  $\sim 1,26$  г/дм<sup>3</sup> глікозидів, кетонів – 0,82 г/дм, альдегідів – 0,64 г/дм<sup>3</sup>, насичених та ненасичених жирних кислот – 0,98 г/дм<sup>3</sup> [103, 269].

Проведена оцінка ефективності екстракту шроту ріпаку як протинакипина та інгібітора корозії в порівнянні з ОЕДФ, в т.ч. за комбінованої обробки води реагентом та ультразвуком. Зміна питомої маси накипу за додавання екстракту шроту ріпаку в кількості 1 мл екстракту на 1 дм<sup>3</sup> води на початку випробувань (рис. 5.32, крива 2) фактично збігається зі зміною питомої маси накипу в твердій воді без інгібітору (крива 1). Далі швидкість накипоутворення з використанням екстракту ріпаку зменшується, про що свідчить зміна кута нахилу кривої 2.

За сумісної дії ультразвуку та екстракту шроту ріпаку питомий приріст маси накипу має нелінійний характер. На початку ультразвукової обробки спостерігаємо деяке зниження маси осаду. Це свідчить про руйнування утвореного раніше осаду карбонатів внаслідок дії УЗ. Порівняння швидкостей накипоутворення (впродовж 30 годин) за введення екстракту шроту ріпаку (1 мл/дм<sup>3</sup>) та ОЕДФ (2 мг/дм<sup>3</sup>) показало, що цей екстракт майже у 3 рази менш ефективний. Але концентрація компонентів у ньому досить низька, тому цілком вірогідно, що за вищого вмісту екстракту швидкість накипоутворення зменшиться.



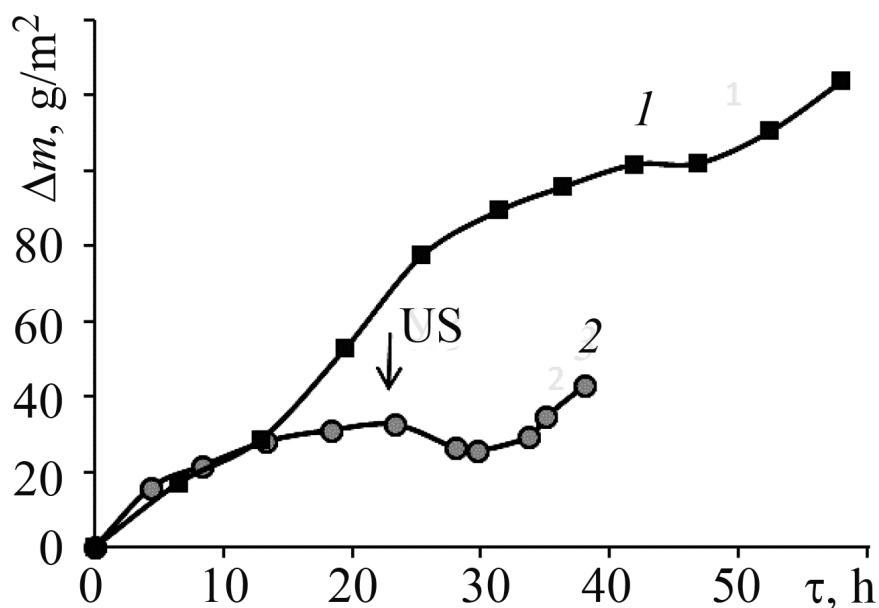


Рисунок 5.32 – Питомий приріст маси накипу в твердій воді: 1 – без обробки; 2 – в присутності 1 мл/дм<sup>3</sup> екстракту шроту ріпаку.

Досліджено також протикорозійну ефективність екстракту шроту ріпаку в умовах роботи водогрійного обладнання (70...95°C). Графіки зміни швидкості корозії сталевих зразків з часом у твердій воді наведені на рис. 5.33. Швидкість корозії сталі в середовищі з екстрактом шроту ріпаку (рис. 5.33, крива 2) зменшується від 0,13 до 0,02 мм/рік вже в перші години випробувань. Характер її зміни в часі показує, що у твердій воді з екстрактом шроту ріпаку показники мають значно менші коливання порівняно з ОЕДФ (крива 1). Очевидно, це відбувається через утворення щільнішої фазової плівки. Крім того, встановлено, що у водному нейтральному середовищі основні сполуки екстракту за 48 годин зазнають хімічного перетворення, а саме, відбувається поліконденсація сполук рослинної сировини з утворенням полімерних продуктів – ароматичних вуглеводнів (арен) та альдегідів. Тобто захисна дія екстракту обумовлена як основними його компонентами, так і адсорбцією продуктів поліконденсації, що сприяє формуванню щільнішої захисної плівки, яка ефективніше гальмує проникнення кисню до поверхні металу.

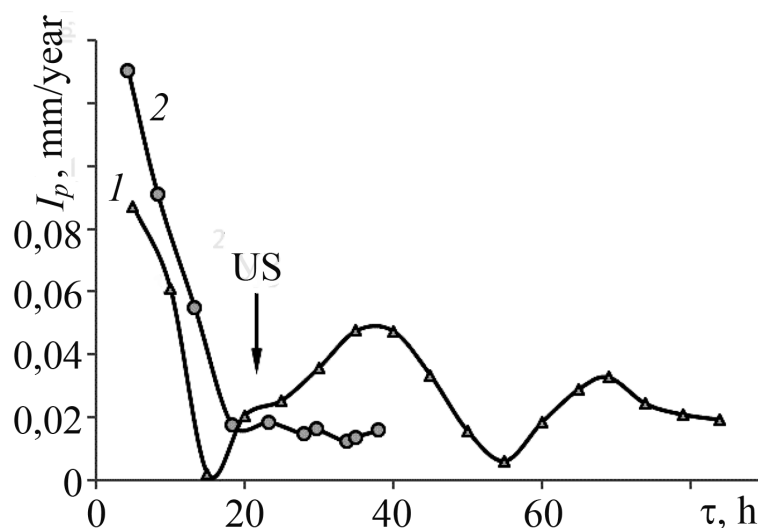


Рисунок 5.33 – Зміна швидкості корозії сталі 08кп з часом за різних умов:  
 1 – за сумісної дії ультразвуку та реагенту 2 мг/дм<sup>3</sup> ОЕДФ; 2 – в присутності  
 1 мл/дм<sup>3</sup> екстракту шроту ріпаку.

За сумісної обробки середовища інгібітором та ультразвуком, починаючи від 23 годин (рис. 5.33, крива 2), швидкість корозії не збільшувалась. Тобто ультразвук низької потужності не впливає на тривкість плівки утвореної з екстракту шроту ріпаку. Порівнюючи інгібіторну дію екстракту шроту ріпаку та ОЕДФ, бачимо, що швидкість корозії впродовж експерименту в присутності екстракту ріпаку нижча, ніж за використання ОЕДФ. Тобто він є ефективнішим інгібітором корозії за меншої концентрації, однак товщина накипу під час кипіння води з екстрактом більша в 3 рази.

Дослідження морфології осаду накипу виявило істотні відмінності в його структурі залежно від умов осадження. Накип, утворений в середовищі твердої води без реагентів з густиною 2,31 г/см<sup>3</sup> мав тригонально-пірамідальну структуру. Розміри кристалів в агломератах кальциту за 120 годин досягали 40...50 мкм (рис. 5.34 *a*). Під час ультразвукової обробки розміри кристалів суттєво зменшились – до 10 мкм (рис. 5.34 *b*). За сумісної дії ультразвуку та реагенту ОЕДФ утворювались кристали голчастої форми (рис. 5.34 *c*). Розміри таких кристалів досягали майже 100 мкм в довжину та 20 мкм у товщину. За ультразвукової обробки з екстрактом шроту ріпаку структура осаду нерівномірна (рис. 5.34 *d*), у тригонально-пірамідальній структурі карбонатів

спостерігаємо кристали голчастої форми. Розміри кристалів становлять в середньому 5...10 мкм.

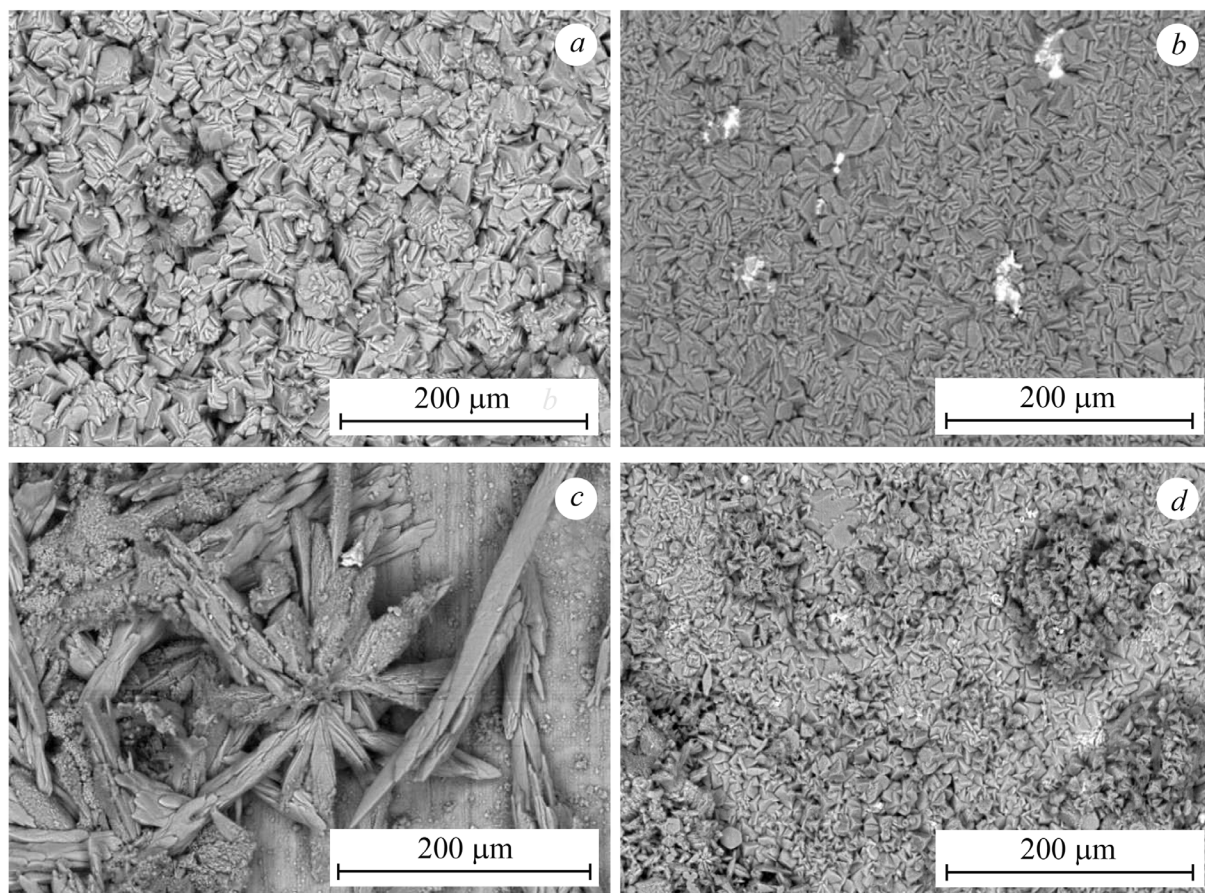


Рисунок 5.34 – Мікрофотографії поверхні зразків з осадами накипу: а – накип без обробки середовища; б – за дії ультразвуку без реагентів; с – за сумісної дії ультразвуку та ОЕДФ; д – з ультразвуком та екстрактом шроту ріпаку.

Результати елементного рентгенофлуоресцентного аналізу різних точок поверхні осаду, утвореного на сталевому зразку за дії екстракту ріпаку, показали, що до хімічного складу входить переважно карбонат кальцію (92...96%) з незначною кількістю магнію (до 5%) та фосфору (до 1,5%).

Таким чином, дослідження комплексного впливу антискалантів та ультразвуку показало, що оброблення води реагентами зі зниженими концентраціями та ультразвукове опромінення кородуючої поверхні з оптимальними режимами коливань невисокої потужності дасть змогу

оптимізувати утворення та підтримання фазового мікрошару з протикорозійними властивостями, який практично не знижуватиме теплообмін між поверхнею металу і теплоносієм. Такий режим експлуатації сприятиме зниженню загальних витрат на виробництво теплової енергії, суттєвому зменшенню споживання газу, а також збільшенню терміну експлуатації металевого обладнання.

### **Висновки до розділу 5**

1. Наявність на поверхні нержавіючої сталі марки AISI 316 осадів карбонату кальцію та продуктів корозії заліза не знижує стійкості даної сталі до пітингової корозії в хлоридвмісних середовищах.

2. Введення ультразвукової енергії при протіканні процесів корозії легованих сталей здатне знизити схильність цих сталей до пітингової корозії. Прикладення ультразвукової вібрації частотою 28 кГц та потужністю 1,2 Вт до торця сталеві пластини зі сталі марки AISI 316 товщиною 0,4 мм призводить до зсуву потенціалу пітингу щонайменше на 120 мВ в анодну сторону та знижує швидкість розчинення сталі в області пітингу до 30 разів.

3. Запропоновано механізм репасивації пітингів під дією ультразвукової вібрації, що полягає у вилученні продуктів корозії над зонами пітингу через погіршення їх адгезії до віброуючої поверхні. Відрив продуктів корозії відбувається, 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.

## РОЗДІЛ 6. ПІДВИЩЕННЯ ПРОТИКОРОЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФАЗОВИХ ШАРІВ НА ПОВЕРХНІ СТАЛІ В УМОВАХ ЕКСПЛУАТАЦІЇ СИСТЕМ ГАРЯЧОГО ВОДОПОСТАЧАННЯ

Корозійні процеси на внутрішній поверхні трубопроводів систем гарячого водопостачання є однією з ключових проблем, що спричиняють погіршення якості води, перебої у водопостачанні та скорочення терміну експлуатації трубопроводу. Процес корозії маловуглецевої сталі у водопровідній воді зазвичай є сумою двох електрохімічних реакцій: анодне розчинення заліза з утворенням іонів  $Fe^{2+}$  та катодне відновлення кисню з утворенням іонів  $OH^-$ . Продукти електрохімічних реакцій в подальшому вступають у вторинні хімічні перетворення, що ведуть до утворення важкорозчинних сполук на поверхні металу. 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 як швидкість потоку та водорозбору гарячої води, вплив розподілу потоків при з'єднанні трубопроводів, а також розподіл захисного потенціалу при електрохімічному захисті внутрішньої поверхні труб.

### 6.1 Вплив швидкості потоку на формування протикорозійного шару на внутрішній поверхні сталевих трубопроводів

Проведено тривалі корозійні дослідження електродів із маловуглищної сталі при різних швидкостях руху води в спеціально розробленій установці, що моделює роботу системи гарячого водопостачання. Найвищі значення швидкості корозії спостерігаються протягом перших годин після початку експерименту для всіх досліджуваних швидкостей потоку (рис. 6.1). Збільшення швидкості потоку води з 0,19 до 0,45 м/с збільшує швидкість корозії у 2–2,5 рази. Миттєві показники швидкості корозії, отримані з даних методу поляризаційного опору, добре узгоджуються з результатами визначення швидкості корозії за зміною маси електродів.

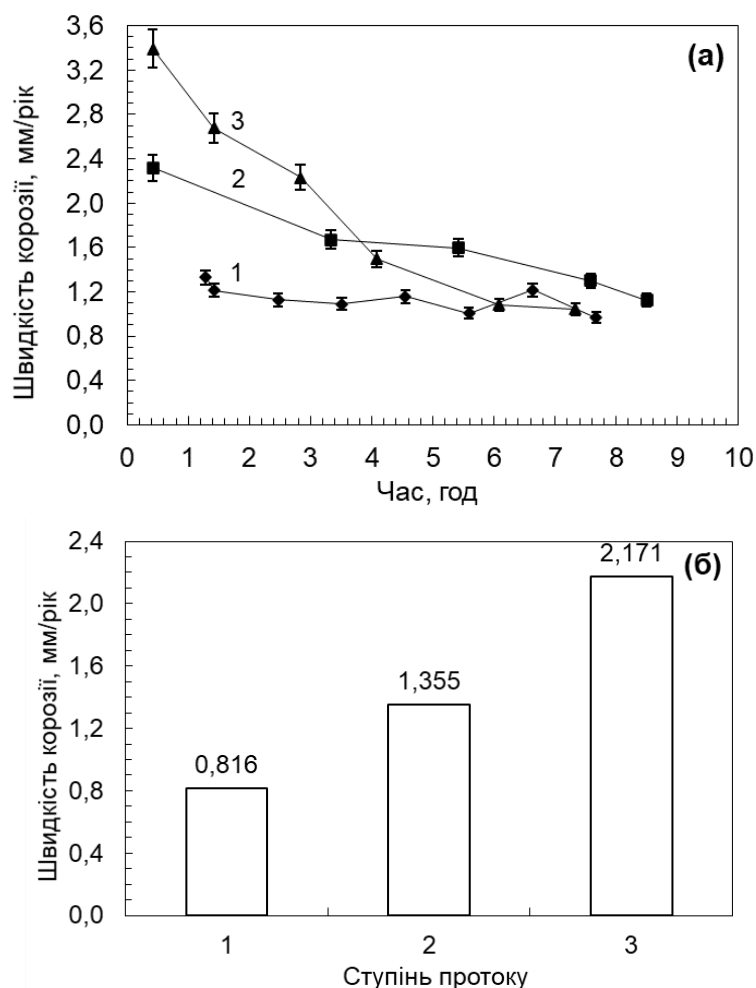


Рисунок 6.1 – Залежність миттєвої швидкості корозії (а) та швидкості корозії, визначеної за зміною маси (б) від часу експерименту протягом перших 9 годин експозиції сталі Ст20 у гарячій водопровідній воді за різної швидкості потоку, м/с: 1 – 0,19; 2 – 0,30; 3 – 0,45.

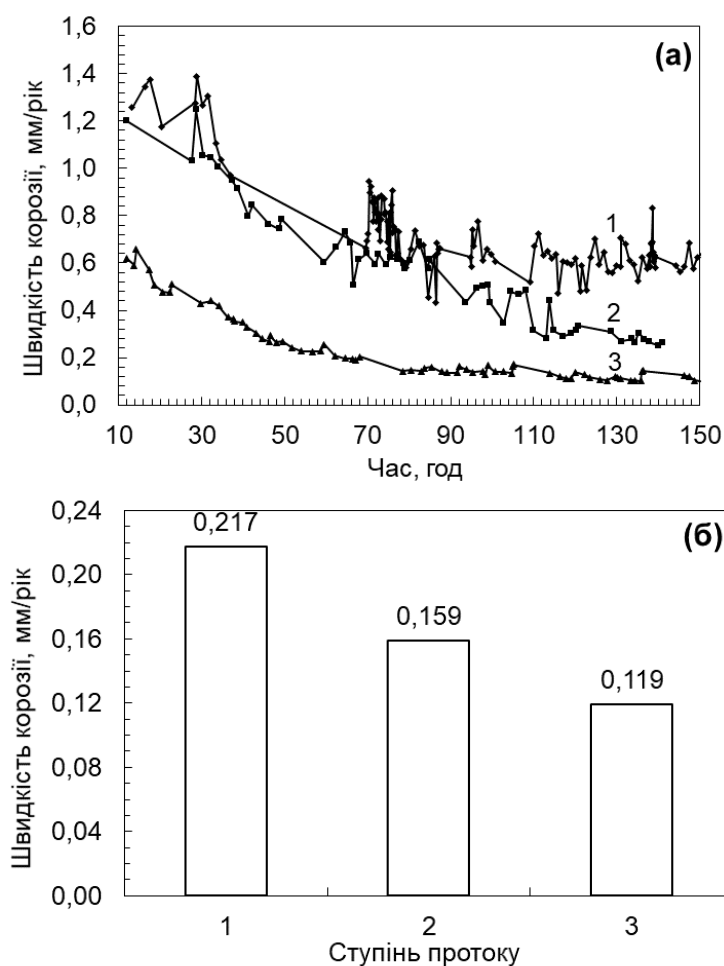


Рисунок 6.2 – Залежність миттєвої швидкості корозії (а) та швидкості корозії, визначеної за зміною маси (б) від часу експерименту протягом 150 годин активної корозії сталі Ст20 у гарячій водопровідній воді за різної швидкості потоку, м/с: 1 - 0,19; 2 - 0,30; 3 - 0,45.

Після кількох годин експозиції електродів датчика у гарячій водогінній воді, на їх поверхні з'являється шар осаду, що покриває більшу частину поверхні і захищає метал від доступу розчиненого кисню, таким чином знижуючи швидкість корозії. Ця тенденція зменшення швидкості корозії з часом чітко простежується для всіх трьох швидкостей потоку води протягом перших годин експозиції. У цей період швидкість корозії пропорційна швидкості потоку води. Зі збільшенням часу експозиції сталі у проточній воді відбуваються зміни в цій тенденції таким чином, що найнижче значення швидкості корозії, розраховане як за даними втрати ваги, так і за даними методу поляризаційного опору, досягається при найбільшій швидкості потоку

0,45 м/с (рис. 6.2). Інтегральні значення швидкості корозії, отримані з даних методу поляризаційного опору за 150 годин активної корозії при різних швидкостях потоку, дорівнюють 0,82 мм/рік (при швидкості потоку 0,19 м/с), 0,69 мм/рік (при швидкості потоку 0,30 м/с) та 0,29 мм/рік (при швидкості потоку 0,45 м/с). Різниця між даними методу поляризаційного опору та результатами втрати маси електродів спричинена різними часовими інтервалами, прийнятими для розрахунків.

На рисунку 6.3 показана зміна загальної твердості, загальної лужності та загального солевмісту робочого середовища, які розраховані як різниця між відповідними значеннями цих параметрів, виміряними на початку та в кінці одного дня експерименту. Загальна твердість і загальна лужність зменшуються при всіх випробуваних швидкостях потоку, що є свідченням осадженням карбонату кальцію з розчину. Зміни загальної лужності та загальної твердості рівні за значеннями, що додатково підтверджує осадження саме карбонатних відкладень. Найбільше падіння загальної твердості (2,5 ммоль/л) відповідає найбільшій швидкості потоку.

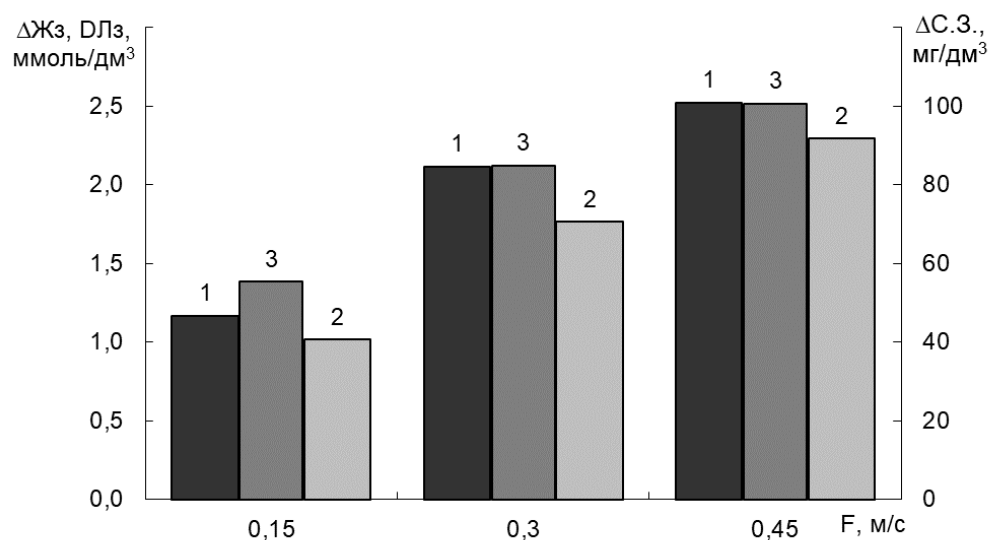


Рисунок 6.3 – Середня зміна складу водного середовища одного дня експерименту: 1 - загальна зміна твердості, ммоль/л; 2 - загальна зміна лужності, ммоль/л; 3 - загальна зміна солевмісту, мг/л.



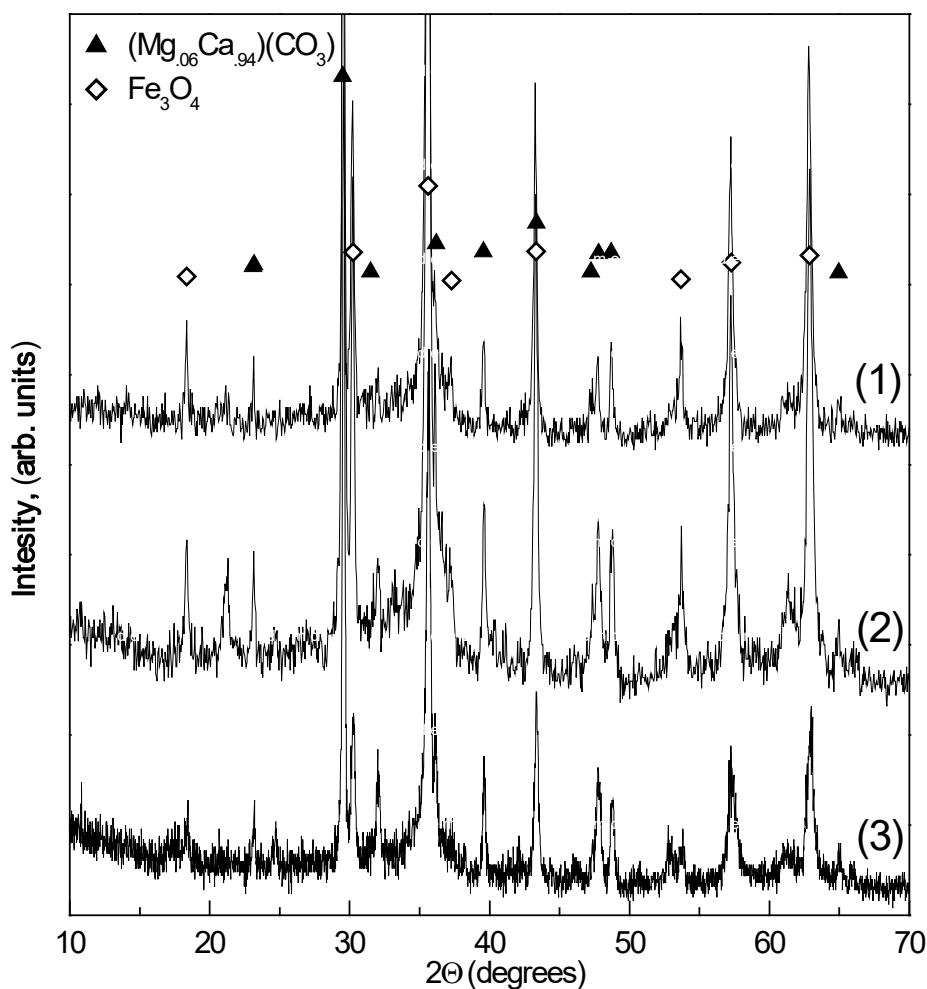


Рисунок 6.4 – XRD спектри поверхневих осадів, утворених на сталі Ст20 у гарячій водопровідній воді ( $t = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ) протягом 150 годин корозії при різних швидкостях потоку, м/с: 1 – 0,19; 2 – 0,30; 3 – 0,45.

Спектри XRD (рис. 6.4) та дані кількісного фазового аналізу (табл. 6.1) показали, що накопичений на поверхні сталі осад складається з кальциту ( $\text{CaCO}_3$ ) та магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), кількісне співвідношення між якими залежить від швидкості потоку. Згідно з результатами рентгенографії, вміст кальциту в поверхневих осадах збільшується в 2,5 рази при збільшенні швидкості потоку від 0,19 до 0,45 м/с. Це спостереження відповідає змінам загальної твердості та загальної лужності (рис. 6.3). Отже, більші швидкості потоку збільшує подачу кисню до поверхні, вміст магнетиту у поверхневих осадах зменшується.

Таблиця 6.1 – Кількісний фазовий аналіз осаду за даними XRD (Фаза, мас.%).

	Швидкість потоку, м/с		
	0.19	0.30	0.45
Магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	73	68	32
Кальцит ( $\text{CaCO}_3$ )	27	32	68

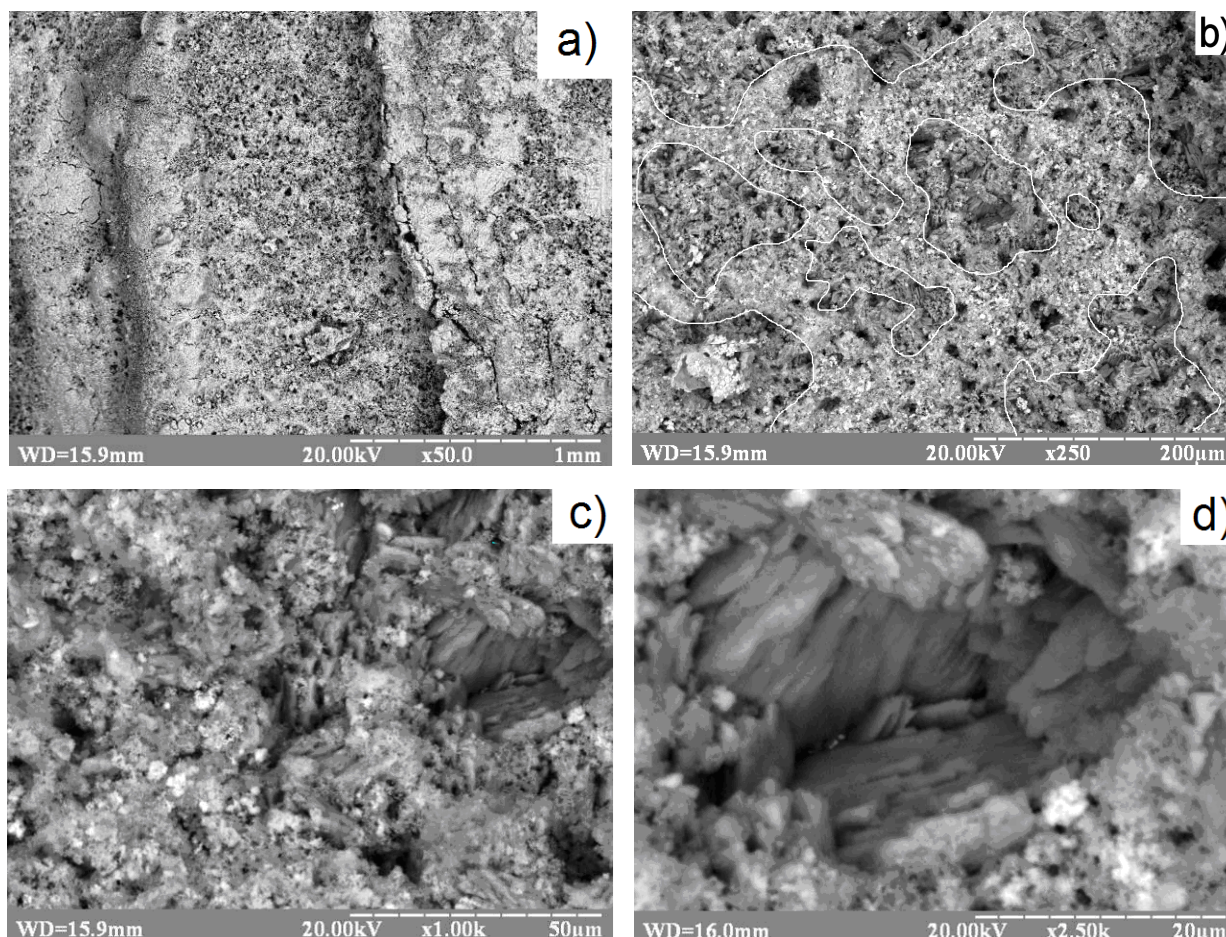


Рисунок 6.5 – SEM-зображення поверхневих відкладень, утворених на сталі Ст20 у водопровідній воді ( $t = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ) протягом 150 годин корозії при швидкості потоку 0,45 м/с. Збільшення, рази: а) – 50; б) – 250; в) – 1000; г) – 2500. Виділені області є катодними, решта поверхні – анодні області.

Мікроструктуру поверхні сталі, що кородувала при найбільшій швидкості потоку 0,45 м/с, досліджували за допомогою растрової електронної мікроскопії. Зображення з різним збільшенням (рис. 6.5) демонструють шар відкладень по всій поверхні (тріщини утворилися в процесі сушіння). Два типи

зон, що відрізняються за морфологією осадів, легко розрізняються при більших збільшеннях (рис. 6.5 б-г). Катодні області вкриті кристалами кальциту розміром 2-10 мкм, які ростуть як нормально, так і радіально до поверхні. Решта поверхні сталі – анодні ділянки, покриті шаром частинок оксидів заліза, у яких немає видимої структури.

Коли свіжезачищений метал піддається впливу водопровідної води, його поверхня розподіляється на катодні та анодні ділянки. Вільні від будь-яких відкладень, катодні зони легко доступні для молекул розчиненого у воді кисню, і корозія відбувається з найбільшою швидкістю, яка визначається швидкістю транспорту кисню. Транспорт кисню залежить від товщини дифузійного шару, тому існує пряма залежність між швидкістю потоку води та швидкістю корозії сталі (рис. 6.1). З ходом корозійного процесу продукти корозії взаємодіють з киснем та іншими компонентами водного середовища з утворенням нерозчинних відкладень на поверхні сталі. Характер відкладень залежить від їх розташування на поверхні металу: карбонат кальцію утворюється на катодних ділянках, а продукти окислення заліза накопичуються на анодних. Утворені відкладення перешкоджають доступу кисню до поверхні, а також переходу іонів заліза у воду, і швидкість корозії сповільнюється. Така ж тенденція спостерігається при всіх швидкостях потоку води (рис. 6.2). На противагу цьому, при більш тривалому часі експозиції залежність швидкості корозії від швидкості потоку змінюється на обернену: найвища швидкість корозії 0,82 мм/рік була отримана методом поляризаційного опору при найменшій швидкості потоку 0,19 м/с.

Для пояснення впливу витрати на формування та блокуючі властивості поверхневого шару запропоновано наступний механізм (рис. 6.6). 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. 6.6 а). Крім того, транспорт гідроксильних іонів, що утворюються в прикатодному шарі, протікає в товстому дифузійному шарі. Ці умови сприяють росту кристалів кальциту великих розмірів, які не можуть закрити

всю поверхню. Кисень легко проникає крізь великі пори між великими кристалами кальциту, і корозія перебігає з високою швидкістю. На анодних ділянках утворюється щільний шар іржі, що запобігає витoku продуктів окислення заліза у воду.

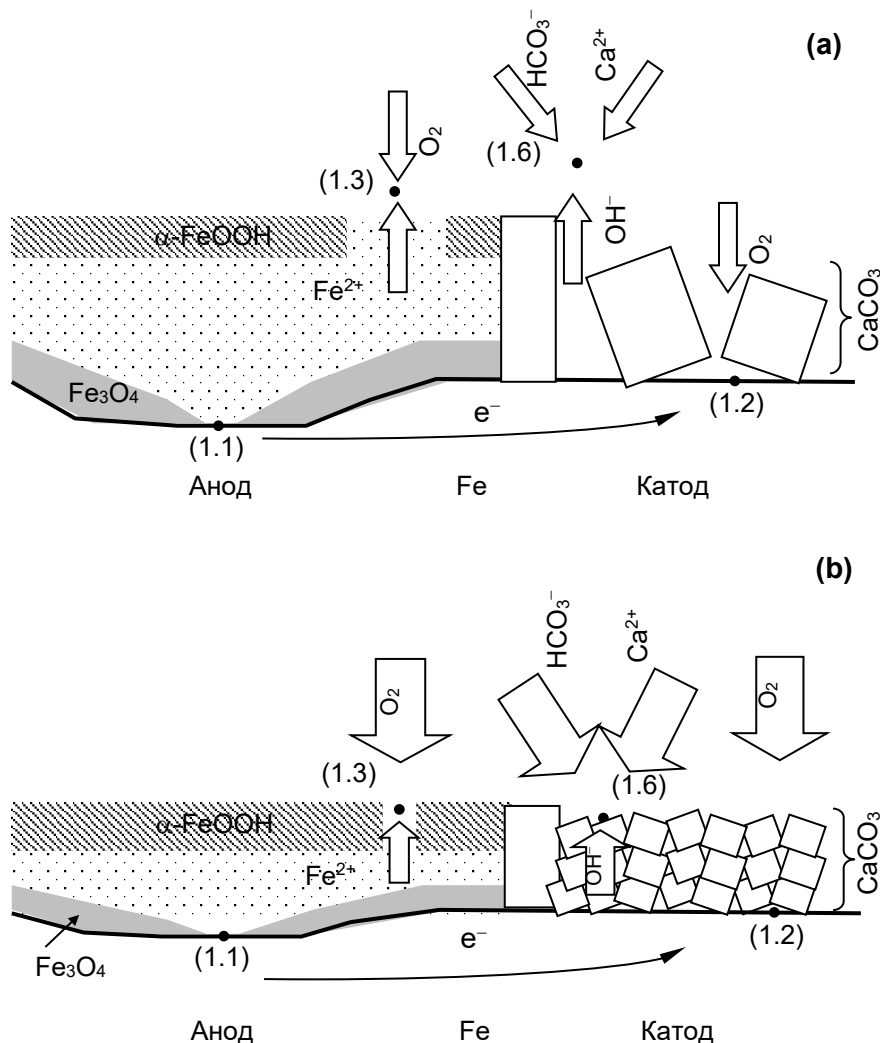


Рисунок 6.6 – Вплив подачі кисню на утворення та підтримання шару продуктів корозії: а) - низька швидкість подачі кисню; б) – висока низька швидкість подачі кисню. Цифри в дужках позначають місця відповідних реакцій (1.1) - (1.3) та (1.6).

В процесі експлуатації поверхні металу в таких умовах 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 бруно-коричневих продуктів (рис. 6.6 а).

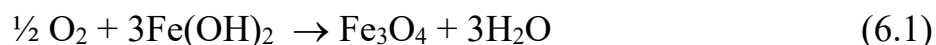
Повідомлялося, що в системі гарячого водопостачання може відбутися руйнування захисного шару іржі внаслідок розчинення осаду, ерозії або розшарування [23]. Таким чином, низька швидкість потоку призводить як до утворення малоефективного захисного шару на катодних ділянках, так і до появи пор у шарі іржі на анодних.

Інша ситуація спостерігається при збільшенні витрати (рис. 6.6 б). Найнижче значення швидкості корозії 0,29 мм/рік, виміряне методом поляризаційного опору, відповідає найбільшій швидкості потоку – 0,45 м/с. Більша швидкість потоку зменшує товщину дифузійного шару і дозволяє кисню швидше досягати поверхні металу. Товщина шару ламінарного потоку може зменшитися на 50% при подвоєнні швидкості потоку [270, 271]. Збільшення надходження кисню прискорює корозію і підлугування в катодних зонах (рис. 6.6 б). Крім того, більша швидкість потоку збільшує надходження іонів  $\text{HCO}_3^-$ , утворюючи захисний карбонатний шар (рис. 6.6 б). 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 окислення  $\text{Fe}^{2+}$  у порах і запобігає їх проникненню в об'єм розчин, блокуючи тим самим пори продуктами зневоднення  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Сформований шар щільний, міцно зчеплений з поверхнею і має здатність до самовідновлення.

Аналіз XRD показав підвищений вміст  $\text{CaCO}_3$  у поверхневих шарах, осаджених при більшій швидкості потоку. Це узгоджується з даними про зміну твердості води, яка має найбільше значення при швидкості потоку 0,45 м/с. Отже, при збільшенні швидкості потоку утворюється більше кристалів кальциту.

Вважається, що магнетит, що міститься в продуктах корозії, утворюється на ранній стадії корозії [11]. Коли швидкість корозії висока і

$\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  утворюється швидше, ніж розчиняється, гель  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  може окислюватися безпосередньо за реакцією:



Також відсутність інших фаз двовалентного заліза вказує на те, що вони можуть перетворюватися в магнетит киснем під час сушіння. Це припущення підтверджується і тим, що реакції окислення сприяють умови навколишнього середовища, і  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  може існувати між зовнішнім шаром і стінкою труби [14]. Кількість  $\text{FeOOH}$  у поверхневому шарі може бути занадто низькою, щоб досягти межі виявлення в методі рентгенівської дифрактометрії (зазвичай  $> 5\%$ ).

Зображення SEM чітко демонструють наявність різних поверхневих ділянок з чітко вираженою морфологією. Карбонат кальцію, який осідає у вигляді кальциту в катодних зонах, легко впізнати за кубічною формою. Решта поверхні покрита продуктами окислення заліза. Виявлено, що швидкість корозії сталі Ст20 у гарячій водопровідній воді зменшується майже у 2 рази зі збільшенням швидкості потоку від 0,19 до 0,45 м/с. Інтенсифікація процесів масопереносу при більш високих витратах сприяє утворенню більш щільної захисної плівки кальциту в катодних областях та зменшує розмір пор у шарі іржі в анодних. Після формування захисного шару висока швидкість потоку запобігає його розчиненню, зберігаючи поверхню в окисленому стані.

Отримані результати можуть бути використані при проектуванні систем водопостачання багатоквартирних будинків, зокрема мереж розподілу гарячої води. Як правило, у таких системах мінімальна швидкість потоку води встановлюється лише для підтримки постійної температури гарячої води у всьому контурі. Як було показано, недостатній потік викликає проблеми з корозією, і швидкість потоку води слід підтримувати на рівні 0,45 м/с для запобігання корозії шляхом посилення захисних властивостей поверхневих

відкладень. Це підвищить довговічність трубопроводів та дозволить попередити погіршення якості води.

## **6.2 Вплив водорозбору в системі водопостачання на формування протикорозійного шару на внутрішній поверхні сталевих трубопроводів**

Як показано вище, швидкість корозії зменшується вдвічі, коли швидкість потоку зростає з 0,15 до 0,45 м/с. Подальше зростання швидкості потоку може спричинити ерозію відкладень та збільшення швидкості корозії. Результати були отримані в умовах безперервної подачі кисню та солей твердості. Однак у закритих циркуляційних системах, таких як системи водопостачання багатоквартирних будинків, подача води може змінюватися 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. В ході досліджень визначено швидкість формування шару, його захисні властивості та структуру. Досліджено вплив швидкості потоку в межах 0,15-0,45 м/с та водорозбір в кількості 0, 35, 70% об'єму системи за годину.

Залежності швидкості корозії, визначеної методом поляризаційного опору, від часу наведені на рис. 6.7. Для всіх випробуваних швидкостей потоку залежності мають подібну форму. Початкова швидкість корозії дуже висока – близько 2 мм/рік незалежно від умов експерименту. Через короткий період часу після початку випробування швидкість корозії зменшується, досягаючи усталеного значення через 100 годин. Для порівняння результатів, отриманих

у всіх 9 експериментах, залежності швидкості корозії від часу апроксимували степеневою функцією наступного виду (6.2):

$$i = i_0 + A \cdot e^{R_0 \cdot \tau} \quad (6.2)$$

де  $i$  - миттєва швидкість корозії, мм/рік;  
 $(i_0 + A)$  - початкова швидкість корозії, мм/рік;  
 $i_0$  – усталена швидкість корозії, мм/рік;  
 $R_0$  – швидкість зменшення корозії.

Діаграми, що демонструють одночасний вплив об'єму підживлення та швидкості потоку води, наведені на рисунку 6.8. Початкова швидкість корозії сталі в гарячій водопровідній воді зростає з 1,2 мм/рік до 1,5 мм/рік, при збільшенні швидкості потоку з 0,15 м/с до 0,45 м/с. Об'єм підживлення практично не впливає на початкову швидкість корозії. Така залежність узгоджується з дифузійним характером відновлення кисню на свіжепідготовленій поверхні металу. Збільшення швидкості потоку води робить дифузійний шар тоншим, збільшуючи струм корозії.

Встановлено, що на усталене 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. Тільки при найвищій з випробуваних швидкості потоку 0,45 м/с бар'єрний шар утворюється швидше, ніж витрачається кальцій, і, таким чином, усталене значення швидкості корозії  $i_0$  є низьким (0,179 мм/рік). Подібна ситуація спостерігається при найнижчій випробуваній швидкості потоку 0,15 м/с. Усталене значення швидкості корозії залишається високим при цій швидкості потоку при всіх випробуваних об'ємах підживлення.



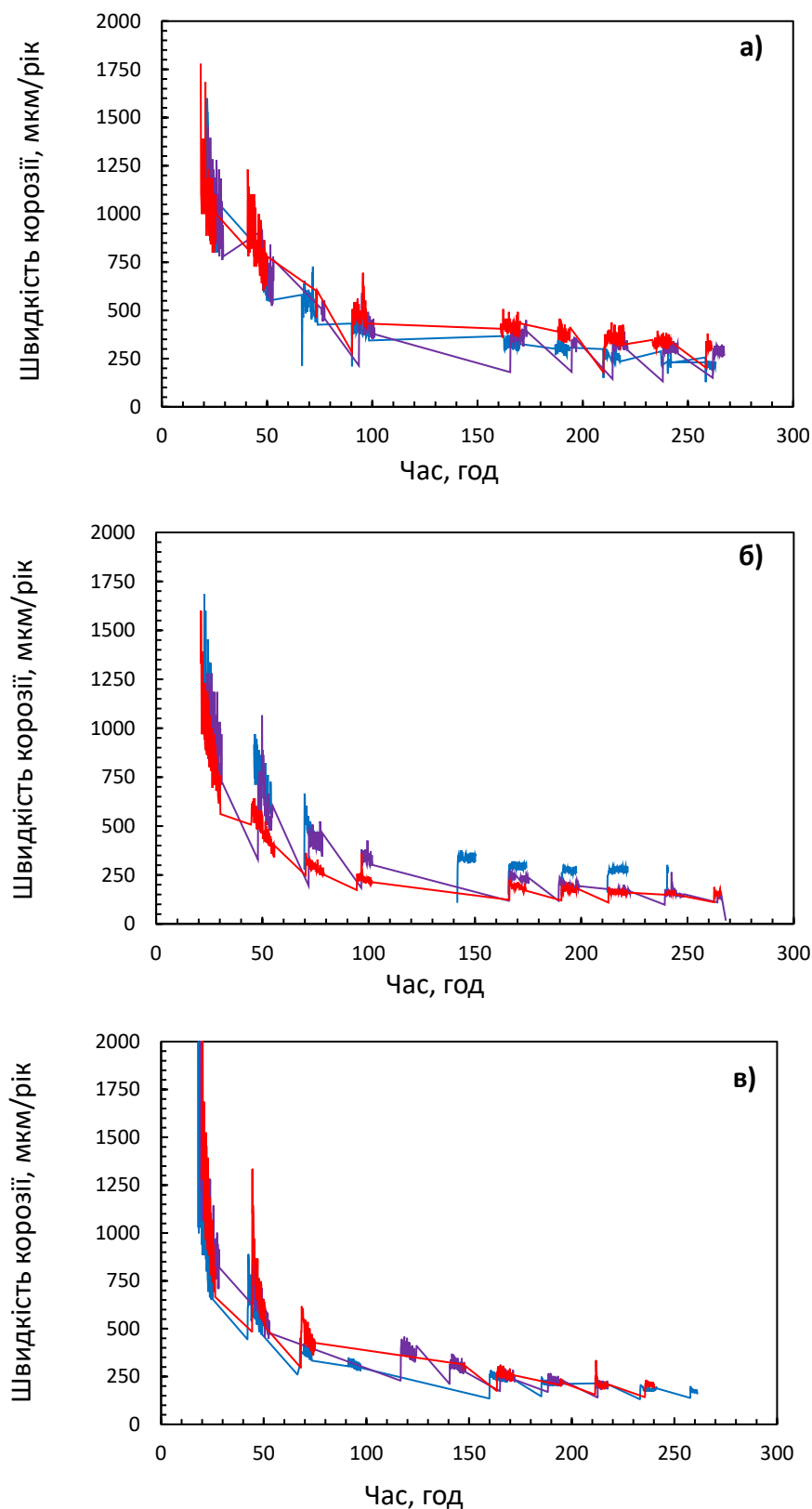


Рисунок 6.7 – Залежність швидкості корозії сталі Ст20 визначеної методом поляризаційного опору від часу, у водопровідній воді (50 °С), при різних швидкості потоку (а – 0,15 м/с; б – 0,30 м/с; в – 0,45 м/с) і об'ємі підживлення (синій – 0%; фіолетовий – 35%; червоний – 70%).

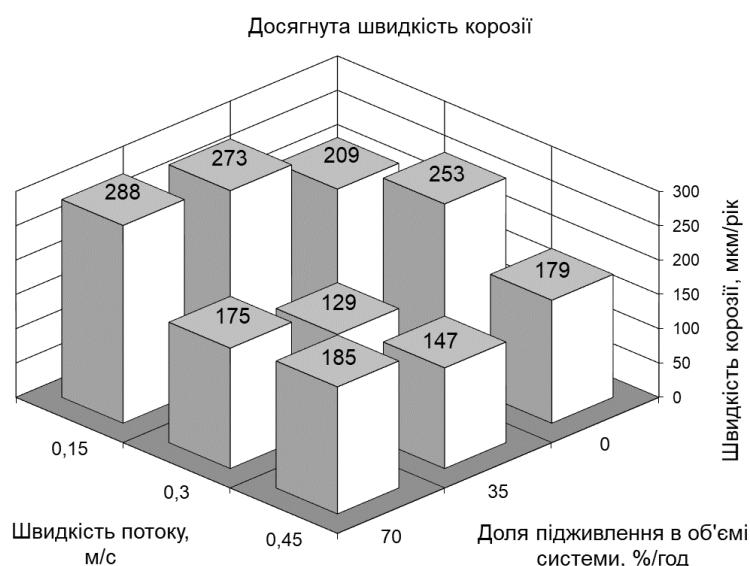


Рисунок 6.8 – Діаграми, що показують взаємний вплив швидкості потоку води та об'єму підживлення на корозію сталі Ст20 в гарячій водопровідній воді.

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 і не забезпечують достатнього захисту від подальшої корозії. 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.

Рентгенографічний аналіз відкладень наведено на рис. 6.9. На більшості дифрактограм можна виявити піки карбонату кальцію та оксидів заліза, проте кристалічність відкладень різна. При найнижчій швидкості потоку осади погано кристалізуються, найбільша кількість осаду утворена аморфним гідроксидом заліза  $Fe(OH)_3$ .

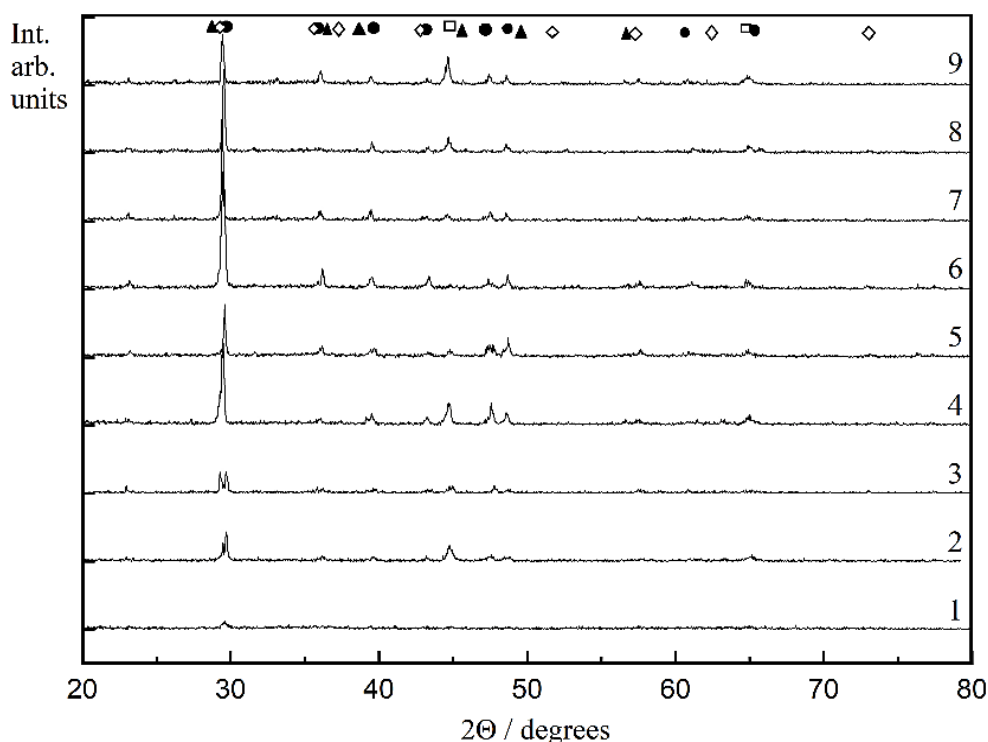


Рисунок 6.9 – Рентгенограми поверхневих відкладень, утворених на поверхні сталі Ст20 у водопровідній воді за різної швидкості потоку (F) та об'ємі підживлення (S): 1 - F - 0,15 м/с, S - 0%; 2 - F - 0,15 м/с, S - 30%; 3 - F - 0,15 м/с, S - 70%; 4 - F - 0,30 м/с, S - 0%; 5 - F - 0,30 м/с, S - 30%; 6 - F - 0,30 м/с, S - 70%; 7 - F - 0,45 м/с, S - 0%; 8 - F - 0,45 м/с, S - 30%; 9 - F - 0,45 м/с, S - 70%; • - кальцит; □ - залізо; ◻ - оксид заліза; ▲ - оксигідроксид заліза.

Виявлено лише один пік, що відповідає кальциту. Краща кристалічність спостерігається при більш високих витратах води. Нижчий рівень шуму та чіткі характерні піки 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, акаганеїту та лепідокроциту. XRD підтверджує вплив швидкості потоку та об'єму витрати води на структуру відкладень, що утворюються на поверхні сталі.

Враховуючи отримані результати, можна надати наступні рекомендації для покращення роботи систем гарячого водопостачання. Для систем водопостачання зі сталевими трубопроводами із маловуглецевої сталі рекомендується підтримувати циркуляцію води зі швидкістю потоку 0,3 м/с і вище, а об'єм підживлення води не менше 30% від об'єму системи на годину. Такий режим роботи дозволяє підтримувати концентрацію розчиненого кисню, катіонів кальцію та аніонів карбонату на достатньому рівні, щоб створити ефективний захисний шар на поверхні сталі. Менша швидкість потоку води призведе до утворення пухких продуктів корозії, погано зчеплених з поверхнею. Швидкість потоку вище 0,45 м/с може призвести до ерозії відкладень, і, як наслідок, зростання швидкості корозії. Низький об'єм підживлення призводить до зниження вмісту у воді кисню та кальцію, і ефективний захисний шар не утворюється. Підтримання швидкості потоку води вище 0,3 м/с та об'єму підживлення на рівні понад 30% від об'єму системи за годину призводить до зменшення швидкості корозії сталі в 1,6 рази.

Результати, отримані в цьому дослідженні, можуть бути використані для зниження швидкості корозії в системах гарячого водопостачання шляхом контролю швидкості потоку води та об'ємів підживлення, і, таким чином, допоможуть поліпшити якість води, зменшити ризик корозійного руйнування та збільшити час експлуатації сталевих труб.

### **6.3 Вплив особливостей геометрії внутрішньобудинкових трубопроводів на швидкість та локалізацію корозії**

Водопровідна мережа включає велику кількість трубних з'єднань і поворотів труб. Окрім проблем загальної корозії, що спричинені, головним

чином, розчиненим 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 [6,7]. Робота аноду гальванічної пари прискорює розчинення металу і навіть може призводити до наскрізного ураження стінки труби за короткий період.

Для вирішення проблеми локальної корозії елементів системи водопостачання було досліджено роботу пар диференційної аерації із застосуванням методу визначення гальванічних струмів багатоелектродного масиву. Огляд літератури показує, що багатоелектродний підхід є перспективним для вивчення локалізації корозійних процесів, що дозволяє визначити *in situ* локалізацію анодних зон та локальні значення струму. Однак, немає даних про роботу гальванічних елементів, що утворюються в металевих трубах через неоднорідність потоку. У роботі 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 та видати рекомендації щодо заходів із запобігання корозії.

Т-подібний перехід зазвичай використовується у водорозподільних мережах, головним чином для з'єднання труб в різних частинах мережі. Цей простий тип трубного з'єднання набув поширення завдяки простоті монтажу в системі, однак його експлуатація спричиняє суттєвий перерозподіл швидкостей потоку через прямий кут між трубами. Коли потік води на великій швидкості розподіляється між головним і бічним каналами, з'являються області високої та низької швидкості потоку. Для вивчення розподілу цих зон у Т-подібному переході була побудована комп'ютерна модель із застосуванням програмного забезпечення COMSOL Multiphysics 5.2. 2D-

модель складається з Т-подібного переходу труб діаметром 50 та 40 мм. Вода подавалась на вхід такого переходу зі швидкістю потоку 0,28-0,57 м/с. Залежно від коефіцієнта розподілу між основною та бічною трубами, діаграми витрати представлені на рисунку 6.10.

Коли співвідношення між потоками становить 5 : 1, основна частина води проходить через головний канал, а потік води, що розподіляється в бічному каналі, має однакову швидкість. Однак розподіл витрати води в основному та бічному каналах різний. Основний потік води локалізується лише тонкою лінією біля верхньої стінки бічного каналу. Залишкова частина бічного каналу – зона застою. Тим часом швидкість потоку в основному каналі залишається постійною в усьому перерізі труби. Такий розподіл потоку спостерігається незалежно від витрати води.

Зміна співвідношення між потоками до 1 : 1 викликає прискорення швидкості потоку води в бічному каналі. Більше того, зона, де швидкість потоку води висока, в цих умовах займає половину перерізу бічного каналу. Також змінюється і сама швидкість потоку води: вона збільшується в 1,5 рази в бічному каналі і зменшується в основному каналі після місця приєднання. Нова зона застою утворюється в лівій частині головного каналу після місця приєднання.

Нарешті, коли співвідношення між потоками становить 1 : 5, переважно весь потік спрямований через бічний канал. Швидкість потоку в бічному каналі подвоюється в порівнянні зі швидкістю потоку на вході в елемент. Спостерігаються дві різні застійні зони – одна в нижній стінці бічного каналу, а інша – у лівій частині головного каналу після місця приєднання.

Гальванічні пари диференційної аерації в сталевих трубах в основному виникають між двома або більше ділянками з різними умовами потоку. Доступ кисню на до металевої поверхні визначається дифузією, і струм відновлення кисню можна розрахувати за рівнянням Левича (6.3):

$$i = \frac{nFD}{\delta_d} c_0 \quad (6.3)$$

де  $i$  – густина струму відновлення кисню, А/см<sup>2</sup>;  
 $n$  - кількість електронів у реакції відновлення кисню;  
 $D$  - коефіцієнт дифузії кисню, м<sup>2</sup>/с;  
 $c_0$  - концентрація кисню в об'ємі електроліту, моль/см<sup>3</sup>;  
 $\delta_d$  - товщина дифузійного шару, см.

Відомо, що  $\delta_d$  залежить від товщини граничного шару  $\delta_{гр}$ , де швидкість потоку води змінюється від об'ємної до поверхневої, яка є обернено пропорційна швидкості потоку. Отже, чим вища швидкість потоку, тим тонший дифузійний шар і вищий струм відновлення кисню. Таким чином, витрата води на певній площі поверхні визначає швидкістю подачі та відновлення кисню.

Коли швидкість потоку води в двох ділянках поверхні різна, це може спричинити утворення аераційного гальванічного елемента. Частина поверхні з низькою швидкістю потоку стає анодною через низьку швидкість подачі кисню, а інша область із більшою швидкістю потоку – стає катодною, де головним чином відбувається відновлення кисню.

Згідно принципу електронейтральності для роботи гальванічної пари електричний контакт через метал має підтримуватись потоком іонів через розчин. Електропровідність води визначає максимальну відстань між анодом та катодом гальванічного елемента. Низька електропровідність води означає, що ці ділянки повинні бути близько один до одного, а висока електропровідність дозволяє гальванічній парі працювати на більшій відстані. Крім того, чим більша різниця в швидкості потоку на різних ділянках, тим більша відстань може бути між анодною та катодною зонами.

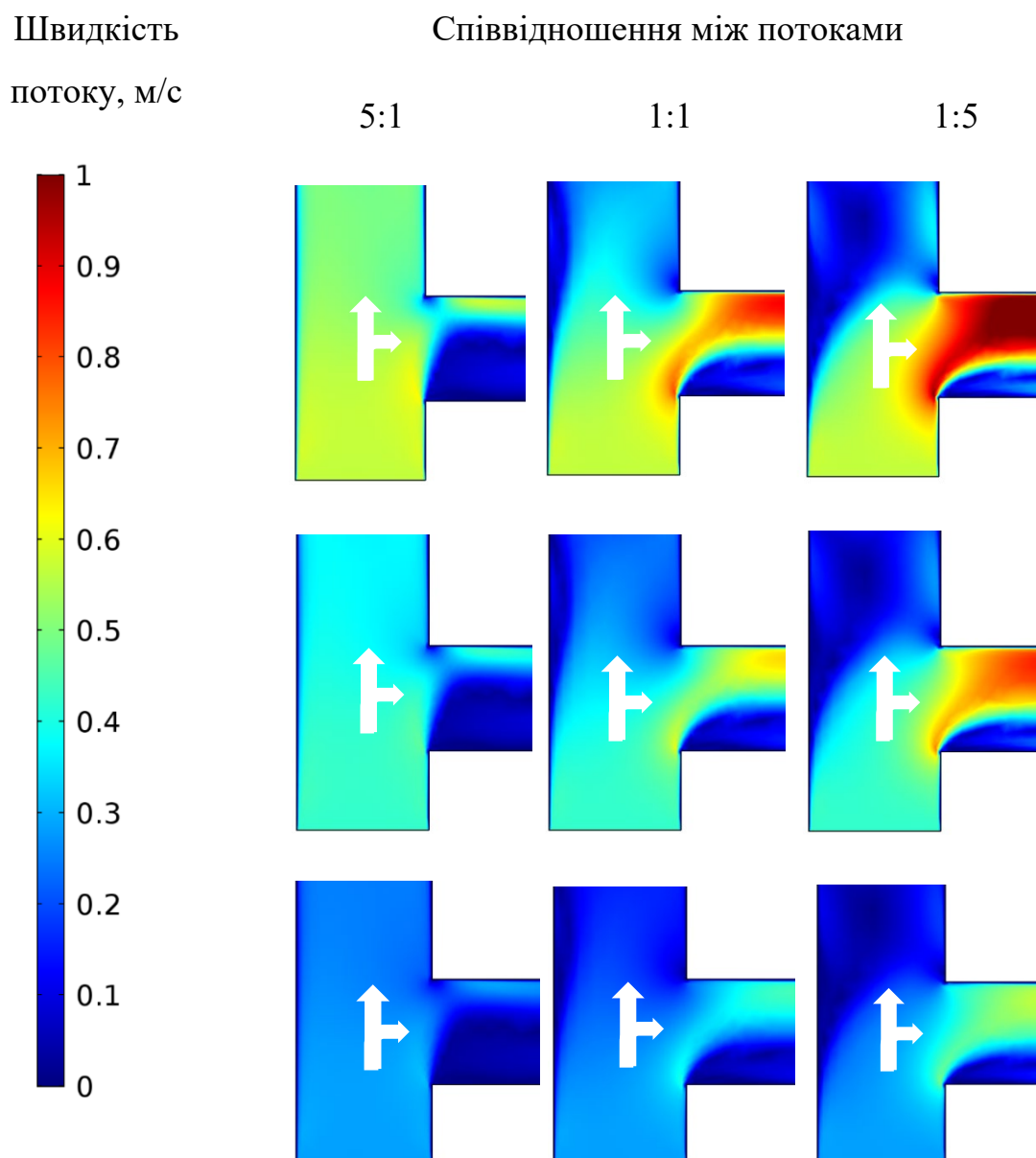


Рисунок 6.10 – Розподіл швидкості потоку в Т-подібному з'єднанні труб при різних швидкості потоку та співвідношенні між потоками.

Аналіз розподілу потоків в Т-подібному переході (рис. 6.10) дозволяє передбачити кілька можливих аераційних гальванічних пар. Швидкість потоку в нижній частині бічного каналу завжди низька. Це означає, що ця частина повинна бути анодною. Інша частина, де швидкість потоку зменшується, це ліва стінка головного каналу після місця з'єднання. Коли коефіцієнт потоку знаходиться між 1 : 1 і 1 : 5, тут може виникнути інша анодна область. Катодні зони в основному локалізовані поблизу ділянок, де швидкість потоку висока.



Вони є у верхній частині бічного каналу та на правій стінці головного каналу перед місцем з'єднання труб. Утворення пар диференційної аерації можна передбачити аналізуючи витрати води.

Швидкість розчинення металу в анодних областях може бути легко перерахована у величині швидкості корозії ШК. Для отримання цього параметра з струмового значення можна використати закон Фарадея:

$$\text{ШК} = \frac{M \cdot i_{\text{corr}} \cdot \tau \cdot 10}{n \cdot F \cdot d} \quad (6.4)$$

де ШК – швидкість корозії, мм/рік;

$M$  – молекулярна маса корозійного металу, г;

$i_{\text{corr}}$  – густина струму корозії, А/см<sup>2</sup>;

$\tau$  – тривалість процесу, год (1 рік = 8760 годин);

10 – коефіцієнт перерахунку, мм/см;

$N$  – кількість електронів в реакції іонізації металу;

$F$  – стала Фарадея, А · год;

$d$  – густина металу, г/см<sup>3</sup>.

Відповідно до рівняння (6.4), густина анодного струму 1 мА/см<sup>2</sup> відповідає швидкості корозії 0,012 мм/рік для сталевих труб.

Типові залежності гальванічних струмів від часу представлені на рисунку 6.11. Загальний анодний і катодний струм демонструють схожі залежності від часу, а різниця між ними досягає нульового значення, тобто багатоелектродний масив працює як єдина система. Залежності від часу струмів окремих електродів (рис. 6.11 б) показують деякі коливання струму з часом протягом початкових 60 хв. досліду. Деякі з електродів зберігають однакове значення струму протягом усього експерименту. Найбільша кількість електродів зберігає знак струму (катодний або анодний), але змінює величину сили струму. Кілька пластин змінюють як знак струму, так і значення.

В проміжок часу між 60 і 90 хв. коливань струму окремих електродів не виявлено, тобто часу в 60 хв. достатньо для встановлення стаціонарного розподілу на анодні та катодні зони всередині Т-подібного з'єднання труб. Аналіз залежностей струму від часу в усіх випробуваних умовах, показав, що ні збільшення швидкості потоку, ні зміна розподілу потоку не змінюють тривалість періоду стабілізації.

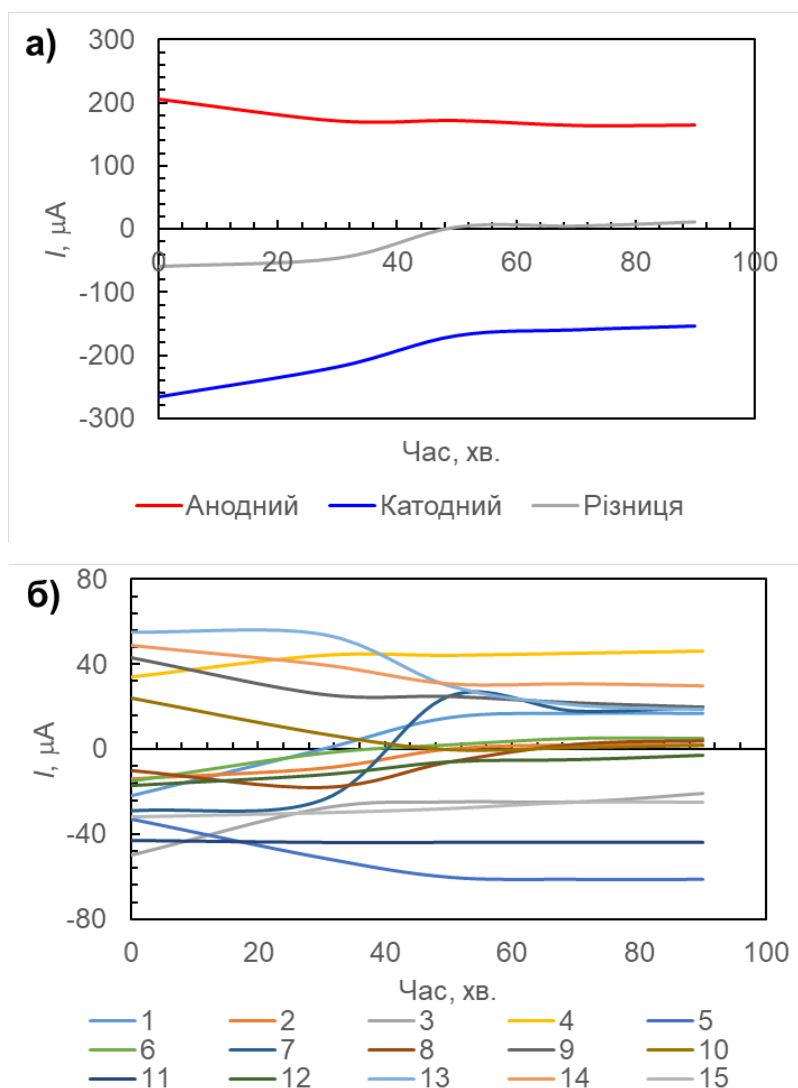


Рисунок 6.11 – Типові залежності гальванічних струмів в багатоелектродному масиві під час одного досліді: а – загальний струм; б – струм, що протікає через окремі електроди.

Рисунок 6.12 демонструє вплив швидкості потоку води та співвідношення між потоками через основний і бічний трубопроводи на загальний анодний струм. Сумарний струм залежить як від швидкості потоку

води, так і від коефіцієнта розподілу потоку між основним та бічними каналами. Підвищення швидкості потоку з 0,28 до 0,57 м/с збільшує загальний гальванічний струм. Розподіл потоку також впливає на величину загального струму. Мінімальні значення струму спостерігаються в центральній частині з'єднання труб, при середньому співвідношенні розподілу потоків води від 2,5 : 1 до 1 : 2,5. В цих умовах загальний струм у 1,5-3 рази нижчий порівняно з більш екстремальними співвідношеннями 5 : 1 та 1 : 5. Подібні залежності струму пояснюються тим, що коли потік розподіляється на два майже рівні потоки, швидкості потоків в основному і бічному каналах мають близькі значення.

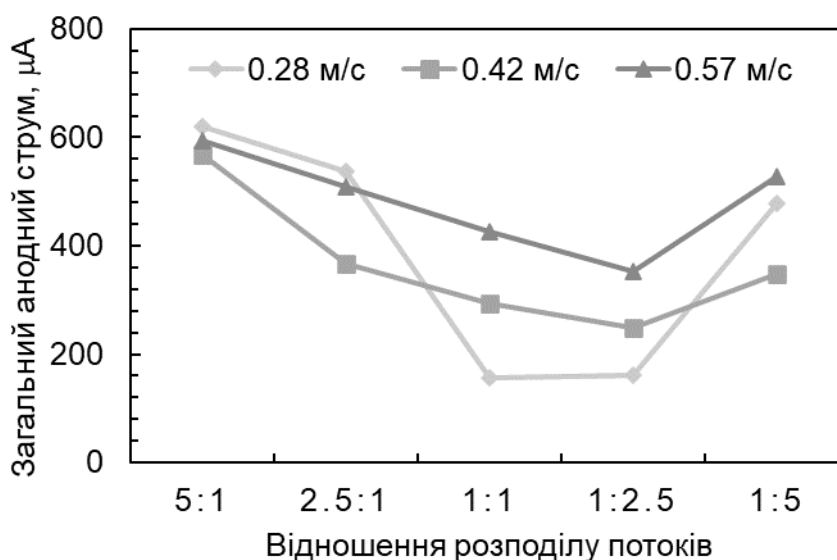


Рисунок 6.12 – Загальна залежність струму від швидкості потоку та коефіцієнта розподілу потоку.

Кількість анодних областей в залежності від швидкості потоку наведено на рис. 6.13. Коефіцієнт розподілу води не викликає змін у кількості анодних областей. Однак основний вплив справляє швидкість потоку води. Зростання швидкості потоку зменшує кількість анодних областей, тобто збільшення гальванічного струму на залишкових анодах і подальшу локалізацію корозійного процесу. У поєднанні з високим загальним значенням

гальванічного струму зменшення кількості анодних областей робить Т-подібний перехід більш вразливим до локальних корозійних атак.

Локальний розподіл гальванічного струму відображається на 3D-моделі Т-подібного з'єднання труб (рис. 6.14). 3D-модель була побудована за допомогою програмного забезпечення КОМПАС-3D. Розподіл катодних та анодних областей залежить як від швидкості потоку, так і від співвідношення між потоками через основний і бічний трубопроводи. Найпоширеніша анодна область, згідно з вимірами гальванічних струмів, розташована в нижній частині бічного каналу (електрод 1, рис. 2.6). Потік розділяється і повертає, швидкість потоку падає, утворюючи застійну область відповідно до схеми розподілу потоків (рис. 6.10). 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 (електроди 12-14, рис. 2.6). Тут швидкість потоку сповільнюється, оскільки частина води йде через бічний канал.

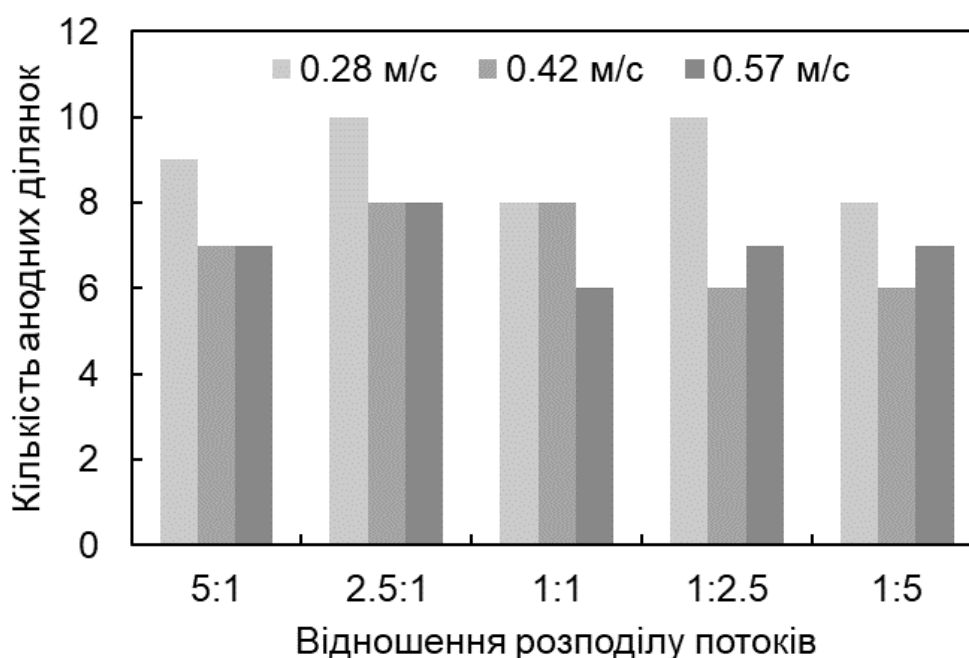


Рисунок 6.13 – Кількість анодних областей у Т-подібному з'єднанні труб в залежності від швидкості потоку води та співвідношення між потоками.

Найчастіше катодні зони аераційних пар розташовані близько навколо анодних зон через низьку електропровідність водопровідної води. Встановлено, що катодними областями електрода 1 є бічні стінки бічного каналу та права частина головного каналу перед електродами 2, 4 та 5. У той же час, катодами 12-14 електродів є електроди 9 і 15.

Густина анодного струму залежить від швидкості потоку. Згідно схеми розподілу струмів (рис. 6.14), найвища густина анодного струму ( $25 \text{ мкА/см}^2$  і вище) на електроді 1 спостерігається коли розподіл потоків становить 5 : 1 - вода тече переважно по головному каналу, а також при всіх співвідношеннях витрат при швидкості потоку 0,57 м/с. Відповідно до рівняння (6.4), така густина струму відповідає швидкості корозії 0,3 мм/рік. При менших швидкостях потоку 0,27-0,42 м/с і коли розподіл води через бічний канал вищий, густина струму на електроді 1 зменшується в 2-5 разів. Найнижча густина анодного струму на електроді 1, нижче  $1 \text{ мкА/см}^2$ , була виявлена при найменшій випробуваній швидкості потоку 0,28 м/с та рівному розподілі води між каналами (1 : 1).

Анодна область, розташована в частині головного каналу після місця з'єднання (електроди 12-14), показує подібну тенденцію, як і електрод 1. Висока швидкість потоку та співвідношення потоків 5 : 1 забезпечує високу густину анодного струму в цій області. Найвища густина анодного струму  $12\text{-}25 \text{ мкА/см}^2$  локалізується на електроді 13, тоді як найближчі електроди 12 і 14 також працюють як аноди, але з меншою густиною струму.

Найбільш поширеними катодними зонами є електроди 2, 4 у бічному каналі та електроди 5 та 15 у головному каналі. Катодна густина струму в цих областях дорівнює або близька до відповідних густин струму анодних областей. Інші ділянки внутрішньої поверхні навколо з'єднання труб не демонструють усталених значень полярності струму і змінюють свій стан в різних умовах. Центральна частина з'єднання, а саме електроди 9-11, працюють як катода або аноди в різних умовах. Густина струму на цих електродах не перевищує  $12 \text{ мкА/см}^2$  для обох напрямків струму (катодний чи

анодний). Таку ж поведінку демонструють електроди, розташовані в нижній частині основного каналу – 6-8. В різних умовах потоку вони працюють як аноди або катоди. Густина струму для цих електродів також не перевищує  $12 \text{ мкА/см}^2$ . Візуальне обстеження внутрішньої поверхні багатоелектродного масиву 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. Візуальне обстеження узгоджується з вимірами гальванічних струмів.

Аналіз розподілу потоку (рис. 6.10) у Т-подібному з'єднанні та 3D-схема розподілу струмів (рис. 6.14) дозволяють виявити декілька диференціальних аераційних пар. Одна розташованій одразу на стику між основною і бічною трубами. Тут швидкість потоку сильно змінюється в перерізі труби, прискорюючись у верхній частині бічного каналу і сповільнюючись в нижній частині, утворюючи застійну зону. Таким чином, електрод 1 стає анодом, а найближчі електроди 2, 4 і 5 – катодами. В залежності від швидкості потоку, густина анодного струму на електроді 1 може досягати  $25 \text{ мкА/см}^2$ , що спричиняє прискорену корозію в цій області зі швидкістю до 0,3 мм/рік або навіть вище.

Ще одна диференціальна аераційна пара розташована в основному каналі після місця з'єднання. Тут потік також має різну швидкість в різних частинах поперечного перерізу труби. Електрод 15 стає катодом, а електрод 13 – анодом. Електроди між цими двома ділянками найчастіше є анодами, проте густина струму на них нижча, ніж на електроді 13.

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

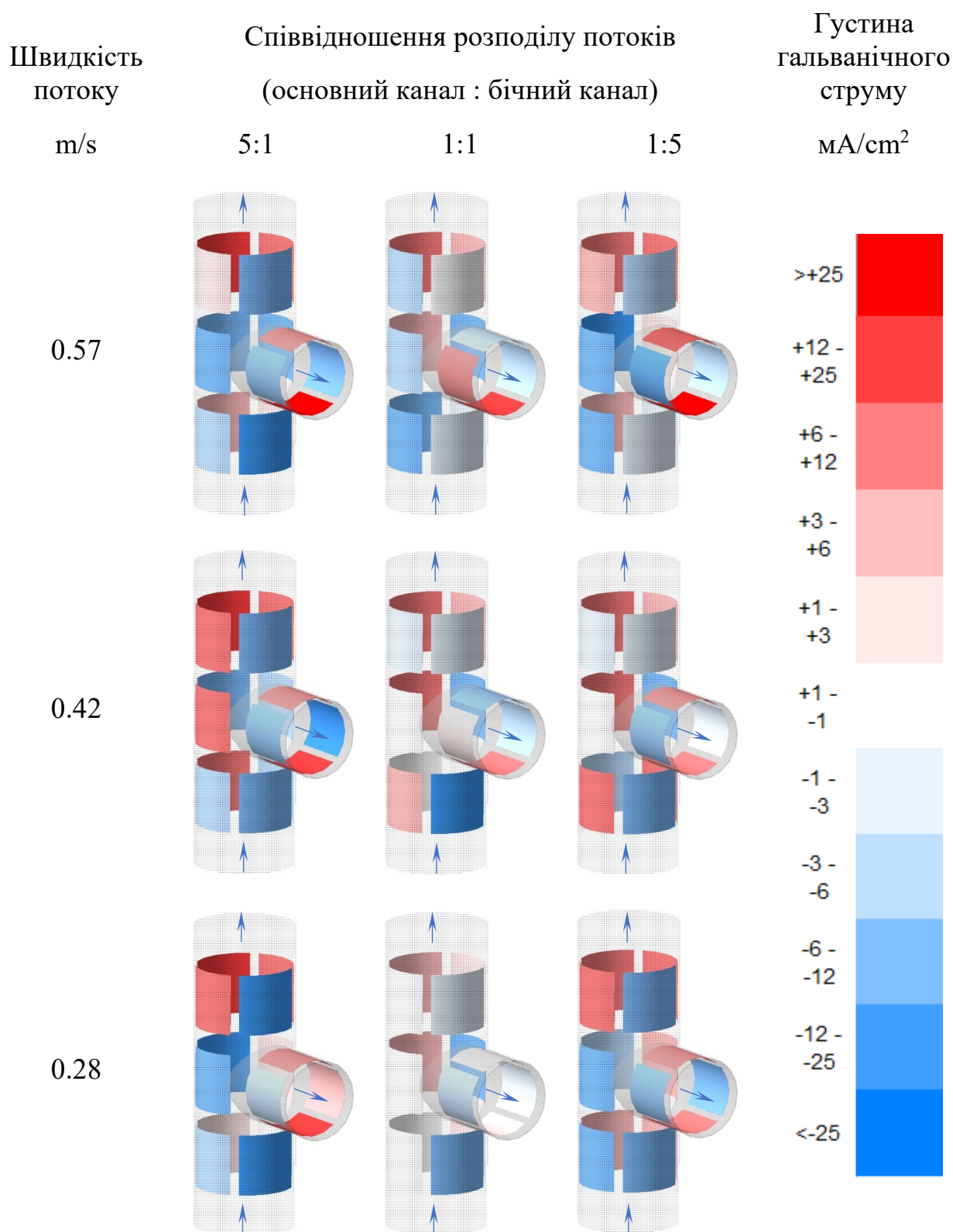


Рисунок 6.14 – 3D-схема розподілу анодних та катодних областей у Т-подібному переході залежно від швидкості потоку та співвідношення потоків у водопровідній воді.

Поєднання цифрового комп'ютерного з аналоговим експериментальним моделювання дозволяє створити електрохімічний метод локалізації анодних зон в місцях з'єднання трубопроводів систем тепловодопостачання комунальної інфраструктури. Експериментальні амперометричні дослідження дозволили визначити оптимальні швидкості руху води та співвідношення потоків, які змішуються або розділяються, за яких мінімізується негативний вплив пар диференційної аерації на прискорення локального руйнування анодних ділянок трубопроводів, які з'єднуються.

#### **6.4 Розподіл захисного потенціалу при електрохімічному захисті внутрішньої поверхні труб**

Типовим підходом для попередження внутрішньої корозії в системах гарячого водопостачання є встановлення труб з попередньо нанесеним захисним покриттям: цинковим або емалевим [272]. Найефективніший захист досягається при застосуванні цинкового покриття, оскільки таке покриття захищає метал труб як механічно, так і електрохімічно. Однак, у разі пошкодження такого покриття на деякій площі поверхні труби процес корозії активно розвивається, особливо в низькопровідній воді.

Цинк використовується в якості матеріалу протикорозійного покриття, оскільки він має низький електрохімічний потенціал ( $E^0 = -0.76 \text{ В/НВЕ}$ ) і буде виступати як анод в контакті зі сталлю. Також технологічно відпрацьований процес нанесення гарячого цинку на внутрішню і зовнішню поверхню труб. Подібними електрохімічними властивостями володіють магній та алюміній [252]. Але ці метали не осаджують у вигляді покриттів на внутрішній поверхні труби.

Магній часто використовують як жертвний анод для зовнішнього та внутрішнього захисту від корозії. 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 дозволило б 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.

Термодинамічна нестійкість сталі в присутності кисню призводить до корозії сталевого обладнання. Корозійна діаграма для сталі у водопровідній воді наведена на рисунку 6.15. Анодна частина поляризаційної кривої відповідає анодному розчиненню заліза в низькопровідних середовищах. Катодна частина кривої відповідає відновленню кисню при граничному струмі  $i_{\text{limO}_2}$  через обмежений швидкістю дифузії транспорт кисню до металевій поверхні. Швидкість подачі кисню визначає швидкість корозії металу в цих умовах.

Катодний захист – це відомий електрохімічний метод, який використовується для захисту сталевих обладнань від корозії в електропровідних середовищах, таких як ґрунт або морська вода [273-275]. Метал, який захищається, підключають до негативного полюсу джерела струму, тоді як протиелектрод – до позитивного. Ідея катодного захисту полягає в тому, щоб замінити електрони металу, які асимілюються киснем, електронами з електричної мережі. Отже, коли метал не втрачає електрони, він не піддається корозії. Критерій захисту, що використовуються при катодному захисті, щоб визначити, чи захищений метал, є повним потенціалом катодного захисту  $E_{\text{ср}}$ . Для сталі це значення  $E_{\text{ср}} = -0,74$  В/ХСЕ. Відповідно до діаграми (рис. 6.15) катодний струм, необхідний для зсуву потенціалу сталі до  $E_{\text{ср}}$ , дорівнює  $0,1$  мА/см<sup>2</sup>. Для катодного захисту використовуються розчинні або інертні протиелектроди. У цьому дослідженні використовували розчинний магнієвий електрод.

Напруга, що прикладається до системи для зсуву потенціалу, складається з декількох складових: падіння напруги в металі, в електроліті, падіння напруги на поляризацію катодного і анодного процесів. У морській

воді, а також у ґрунті провідність достатня, тому найбільше падіння напруги відбувається на межі розділу метал/розчин, але не в електроліті. Однак, в даному випадку струм поширюється всередині труби водопостачання, площа поперечного перетину якої обмежена, а електропровідність менша порівняно з морською водою. У цих умовах розподіл катодного захисту буде обмежений саме електропровідністю води [276].

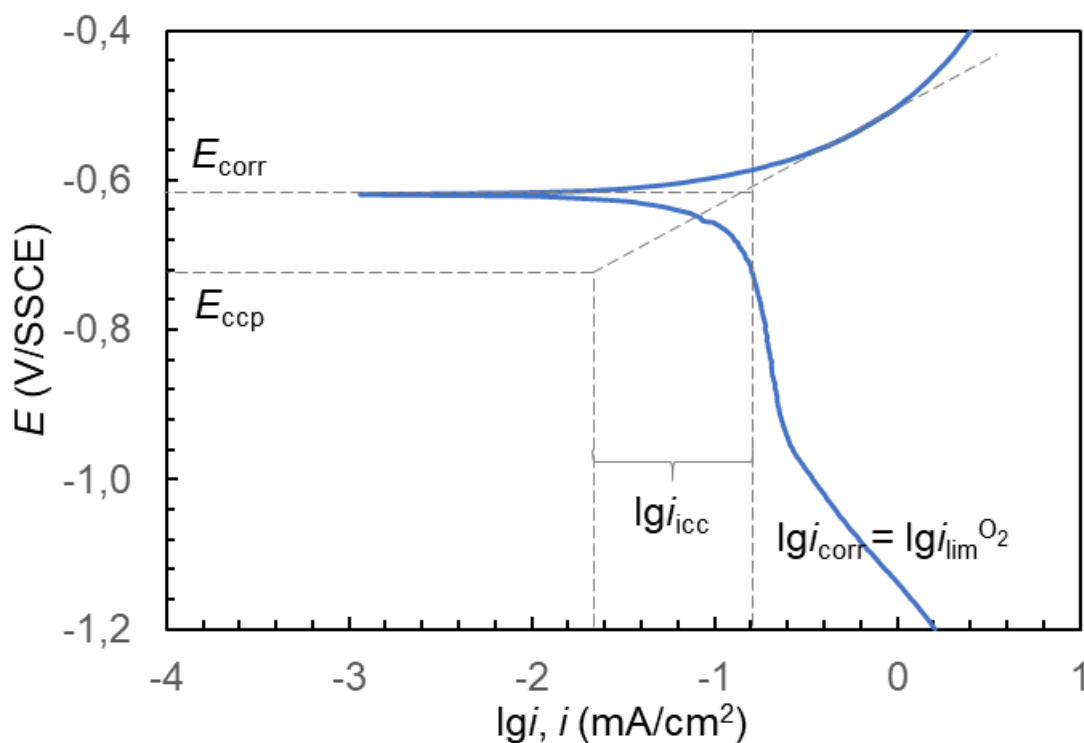


Рисунок 6.15 – Корозійна діаграма маловуглецевої сталі у водопровідній воді.

Щоб визначити прогнозний розподіл катодного струму всередині ділянки труби було проведено комп'ютерне моделювання за допомогою COMSOL Multiphysics 5.2. Магнієвий анод знаходився всередині сталевій труби, наповненої водопровідною водою. Провідність води в моделі відповідає 250 мг/л і дорівнює 450 мкСм/см.

Електрохімічні процеси в моделі наступні:

- анодне розчинення магнію з магнієвого анода



- катодне відновлення кисню (1.2) на поверхні сталевих труб при потенціалі корозії  $E = -0,62 \text{ В} / \text{ХСЕ}$ .

Прикладена напруга між магнієвим анодом і сталевією трубою становила 1,1 В, а сила струму 0,1 А. Розподіл електричного поля показано на рис. 6.16 а. Рисунок 6.16 б показує розподіл струму по верхньому трубопроводу, тоді як на рисунку 6.16 в показаний розподіл струму уздовж нижнього трубопроводу. 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.

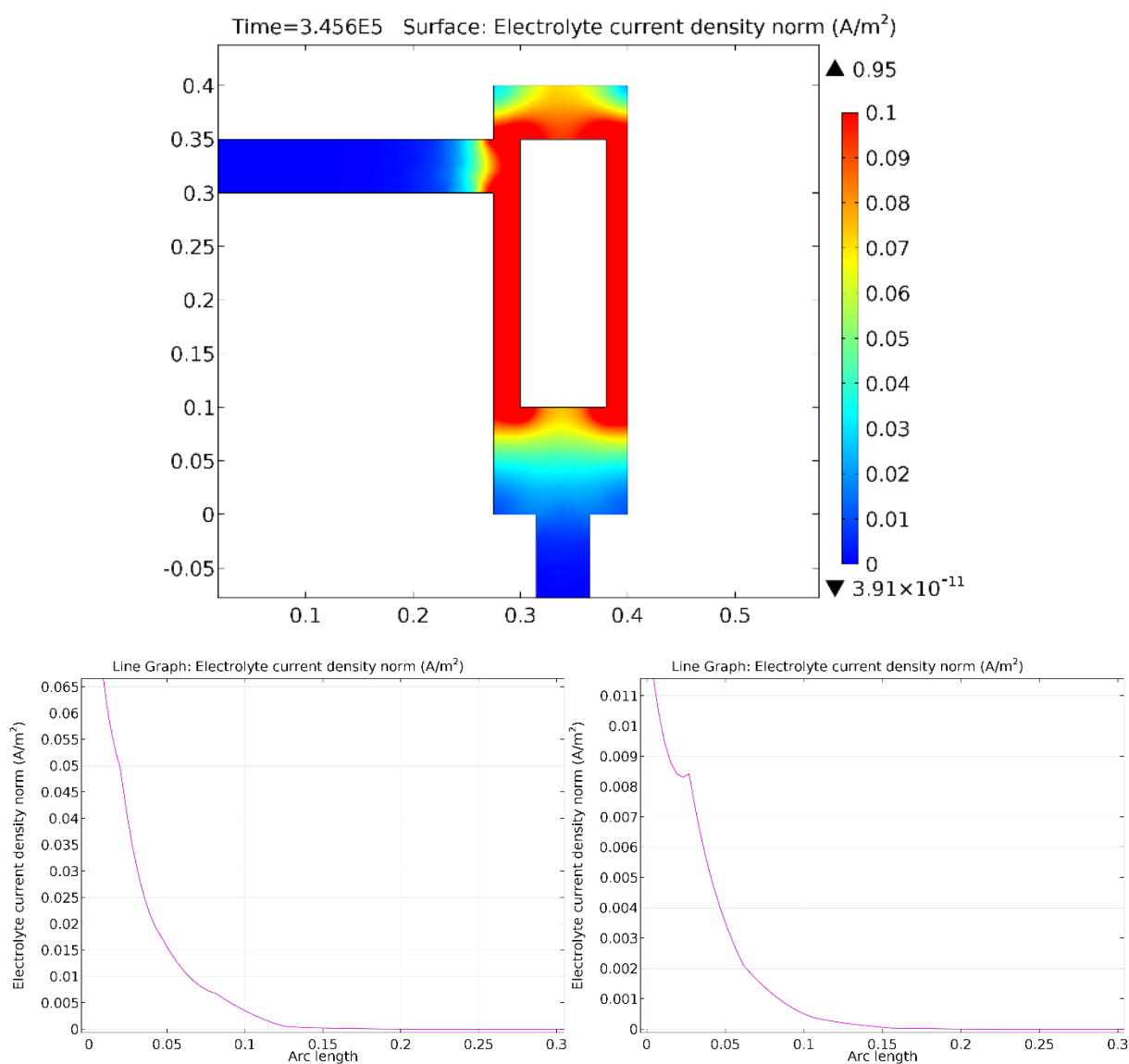


Рисунок 6.16 – Катодний розподіл струму в водопровідній воді навколо магнієвого анода.

Значення швидкості корозії, визначені за результатами зміни маси електродів після 2 тижнів експозиції у лабораторній установці, наведені на рис. 6.17 а, а розрахована за цими даними ступінь захисту на рис. 6.17 б.

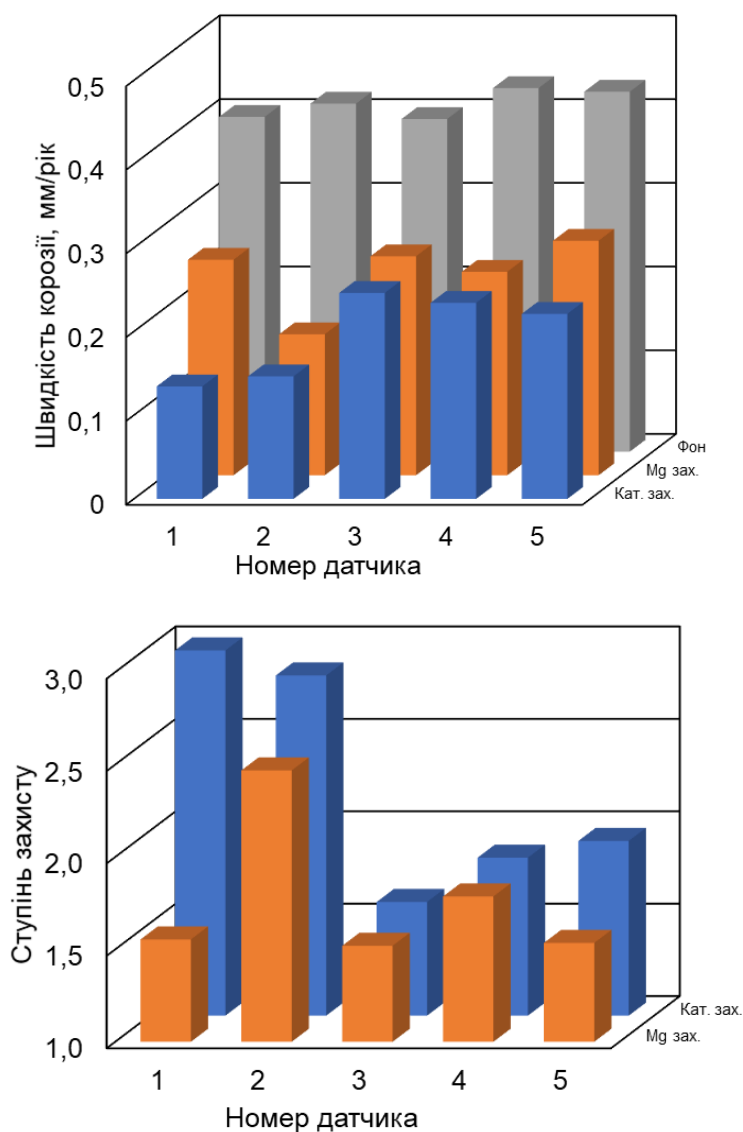


Рисунок 6.17 – Швидкість корозії та ступінь захисту сталі у в умовах розчинення магнієвого аноду у водопровідній воді в залежності від умов випробування.

Залежності швидкості корозії від часу, отримані методом поляризаційного опору, представлені на рис. 6.18. Залежність швидкості корозії від часу дає можливість оцінити саме блокуючі властивості поверхневого шару, оскільки катодна поляризація була вимкнена під час вимірювань поляризаційного опору.

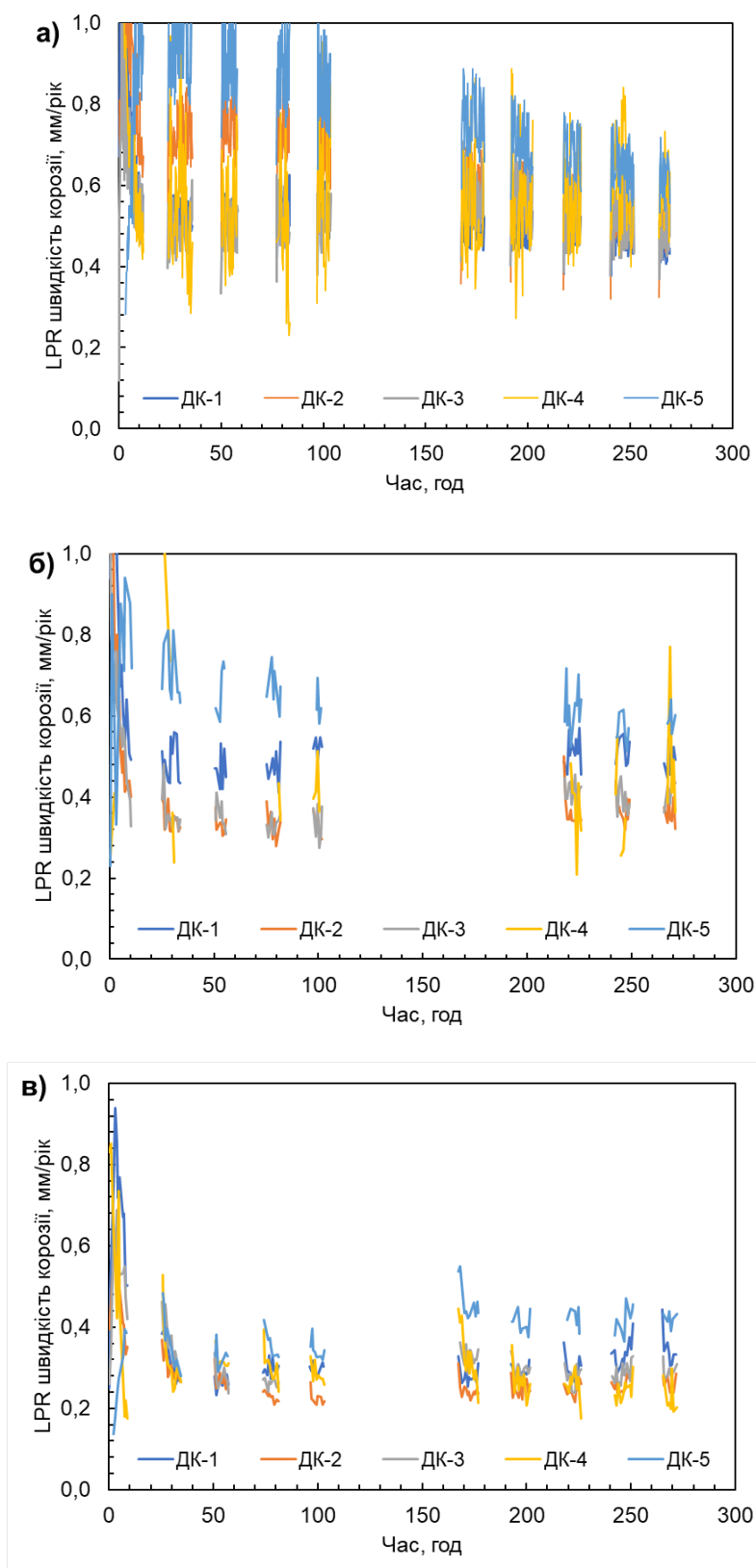


Рисунок 6.18 – Залежність швидкості корозії сталі Ст20, визначеної методом поляризаційного опору, від часу у водопровідній воді залежно від умов випробування: а) – фоновий дослід; б) – при розчиненні магнію у воду; в) – в умовах катодного захисту електродів.

Параметри якості води визначали після кожного випробування, результати представлені в таблиці 6.2. Ці параметри використовувались для розрахунку індексу стабільності води (індексу Ланжел'є).

Таблиця 6.2 - Параметри водопровідної води залежно від умов випробування.

№	Умови	СЗ, мг/л	$T_{Ca}$ , мг/л	ЗЛ, мг/л	$t$ , °С	pH	pH <sub>s</sub>	LI
1	Водопровідна вода	220	200	100	45	8.20	6.9	1.3
2	Фоновий дослід	160	100	50	45	8.90	7.5	1.4
3	Анодне розчинення магнію	290	100	200	45	9.20	6.9	2.3

Катодний струм, що проходить через кожен електрод датчика корозії, вимірювали щодня протягом 2 тижнів експерименту. Результати наведені на рисунку 6.19. Помітний катодний струм фіксували лише на датчиках 1 і 2, розміщених на найкоротшій відстані від магнієвого анода (15 см). Катодний струм на датчиках 3-5, розміщених на відстані 1-2 м від магнієвого анода, 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 (рис. 6.17а). Дані, отримані методом поляризаційного опору, були ще вищими (0,5-0,7 мм/рік), оскільки дані методу масометрії враховували нічні години та вихідні дні, тоді як вимірювання методом поляризаційного опору проводили лише протягом 8 годин на день. Залежності швидкості корозії від часу (рис. 6.18а) мають тенденцію до зменшення. Для датчиків 1, 2, 4 швидкість корозії досягла постійного рівня за 2-3 дні випробувань, тоді як для датчиків 3 і 5 повільно зменшується протягом двох тижнів.

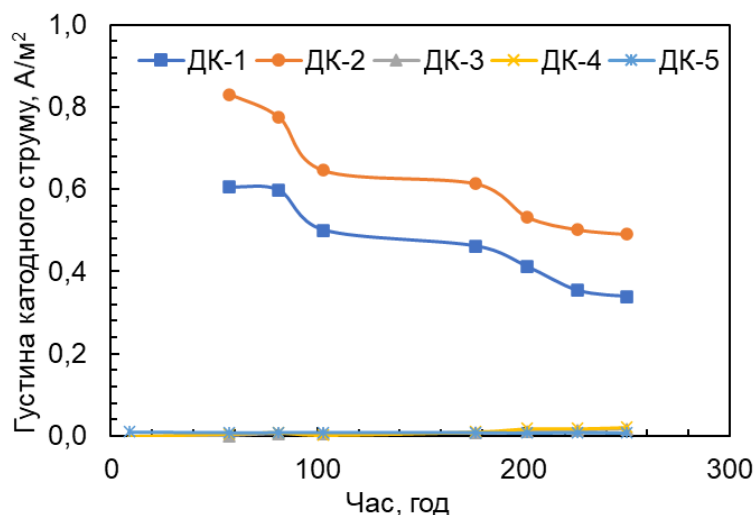


Рисунок 6.19 – Густина струму катодного захисту на датчиках корозії, розміщених в установці.

Зниження швидкості корозії є результатом утворення поверхневого шару з продуктів корозії та солей твердості. Метод поляризаційного опору дає можливість оцінити захисні властивості поверхневих шарів. Низька швидкість корозії означає, що на поверхні електрода утворюється бар'єрний шар, що перешкоджає надходженню кисню до поверхні.

Утворення карбонатних відкладень відбувається внаслідок зсуву вуглекислотної рівноваги в бік утворення іонів  $\text{CO}_3^{2-}$ . У присутності іонів  $\text{Ca}^{2+}$  карбонат кальцію випадає в осад, утворюючи фазовий шар на поверхні сталі, тим самим зменшуючи надходження кисню до поверхні. Здатність утворювати або розчиняти карбонати кальцію визначає корозійну агресивність води і може бути оцінена за індексом стабільності води або індексом Ланжел'є. Позитивне значення індексу свідчить про те, що вода може утворювати осад карбонату кальцію, і така вода вважається неагресивною, тоді як негативні значення індексу означають, що вода розчиняє карбонатні відкладення на поверхні металу і може спричинити прискорення корозії.

Розраховані індекси стабільності для водопровідної води та фонового дослідження наведені в таблиці 6.2. Індекс Ланжел'є для водопровідної води

становить 1,3, така вода є неагресивною. Після двох тижнів експерименту індекс дещо збільшується до 1,4 внаслідок збільшення показника рН до 8.9.

Розчинення магнію призводить до зменшення швидкості корозії на всіх датчиках у 1,5-2,3 рази порівняно з фоновим експериментом (рис. 6.17б). 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  $Mg^{2+}$  та  $OH^-$  збільшують загальну лужність води та показник рН, тому індекс стабільності після досліду з розчиненням магнієвого анода збільшується до 2,3, що означає, 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 мультифізичного моделювання (рис. 6.16). Катодний струм реєструється лише на датчиках 1 і 2, розташованих поблизу магнієвого анода (рис. 6.19). Виміряна катодна густина струму становила  $1 \text{ A/m}^2$ , цього достатньо для досягнення повного катодного захисту сталі згідно з корозійною діаграмою (рис. 6.15). 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 Ланжельє, сприяє утворенню захисного карбонатного шару на поверхні електродів.



Ступінь захисту  $\gamma$  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 Лангельє. Отже, навіть у низькопровідних середовищах розчинення магнієвого анода забезпечує помітний захист від корозії металу труби.

Результати, отримані в цьому дослідженні, надають інформацію про радіус спільної дії катодного захисту та розчинення магнієвого анода. У воді з низькою провідністю відстань, на яку поширюється і катодний захист, і розчинення магнію, поширюється лише на 10-15 см від магнієвого анода. У разі замкненого циклу решта внутрішніх поверхонь металу буде захищена утворенням шару карбонату кальцію при корозійному потенціалі сталі. Тим не менше, ступінь захисту без катодного захисту досягає 1,5-1,9. Отримані результати можуть бути надалі використані для поліпшення роботи систем гарячого водопостачання та налагодження ефективної роботи установок магнієвого захисту.

### **Висновки до розділу 6**

1. Захисні властивості осадів на поверхні маловуглецевих сталей трубопроводів систем гарячого водопостачання залежать від умов їх формування. Найбільші захисні властивості проявляють осади карбонату кальцію, утворені дрібними кристалами, та осади  $\alpha$ -FeOOH. Такі осади формуються із водогінної середньої твердості при рівноважному вмісті кисню.

2. Для зниження швидкості корозії маловуглецевої сталі в системах гарячого водопостачання слід підтримувати швидкість руху води вище 0,3 м/с, а об'єм водорозбору системи гарячого водопостачання повинен становити не

менше 30 % об'єму системи за годину. В цих умовах на поверхні формуються кристалічні осади оксогідроксиду заліза, що виступають бар'єром для доступу кисню до поверхні і швидкість корозії сталі знижується.

3. Розгляд впливу розподілу потоків в Т-подібному трубному переході показав можливість утворення застійних областей, де швидкість потоку в 3-5 разів повільніша, ніж швидкість потоку у вхідному патрубку. Розподіл потоку призводить до утворення диференціальних аераційних осередків, анодна область розташована в нижній частині бічного каналу. Катодні області розташовані навколо нього, у бічних стінках бічних каналів і у верхній частині основного каналу перед з'єднанням. Встановлено режим найменшого гальванічного струму, коли швидкість потоку не перевищувала 0,42 м/с, а коефіцієнт розподілу води між основним та бічним каналом у переході був 1 : 1 і вище.

4. Дослідження розподілу катодного потенціалу всередині труби при електрохімічному розчинення магнієвого електроду показало, що область катодного захисту поширюється до 10-15 см від анода внаслідок низької електропровідності водогінної води. Основний захисний ефект від анодного розчинення магнієвого анода полягає у підвищенні рН розчину та формуванні на кородуючій поверхні металу стійких шарів карбонатних осадів, що перешкоджають доступу кисню до поверхні.

## РОЗДІЛ 7. ВПРОВАДЖЕННЯ ЗАСОБІВ КОРОЗІЙНОГО КОНТРОЛЮ В СИСТЕМАХ ТЕПЛОДОПОСТАЧАННЯ

### 7.1. Розробка засобів корозійного моніторингу нового покоління на основі методу поляризаційного

Для визначення швидкості корозії металу за методом поляризаційного опору застосовуються спеціальні електрохімічні комірки – датчики корозії, які можна монтувати у трубопроводі. Електроди датчика корозії виготовляються із такого ж металу як і об'єкт, що забезпечує протікання корозійного процесу з однаковою швидкістю. Електроди датчиків корозії можуть застосовуватись також для виконання корозійних випробувань методом масометрії (в якості зразків-свідків). Однією з умов надійної роботи датчика є ідентичність електродів за складом, формою, геометричним розміром, якістю підготовки поверхні і гідродинамічними умовами взаємодії з середовищем.

Найбільш відомі датчики корозії закордонних фірм «Саргосо», «Cormon», «Metal samples» [26-28]. Датчики виготовляють з двома або трьома електродами. Електроди можуть бути знімними у формі циліндрів з бічною робочою поверхнею або запресованими у корпус датчика з торцевою робочою поверхнею (компланарні).

Фахівцями КПІ ім. Ігоря Сікорського розроблено вітчизняні датчики корозії із циліндричними електродами (рис. 7.1). Датчик являє собою електродний тримач з двома електродами. Розміри електродів: довжина 30 мм,  $\varnothing$  6 мм. Стандартний матеріал електродів – маловуглецева сталь Ст20. За необхідності можна виготовити електроди з інших марок сталей або інших металів.

Датчик корозії ДК-1 вводиться у трубопровід через патрубковий та притискається гайкою [29]. Такий спосіб монтажу витримує тиск до 6,4 МПа. Датчики застосовуються в системах гарячого водопостачання населених пунктів, системах нагрівання та охолодження підприємств, видобутку та транспортування нафти, а також в лабораторних дослідженнях процесів

корозії. Недоліком конструкції є необхідність зупинки роботи трубопровода для ревізії, прочистки або заміни електродів датчика в процесі експлуатації [30].

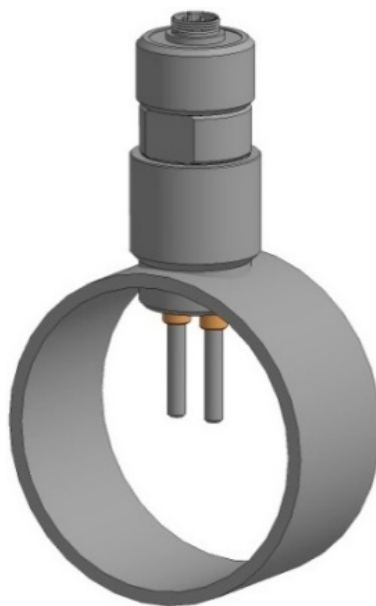


Рисунок 7.1 – Датчики корозії ДК-1 у трубопроводі.

Корозійний моніторинг в теплових мережах призначений для виявлення збільшення корозійної активності теплоносія, в першу чергу внаслідок неконтрольованого потрапляння кисню в теплову мережу. Як було показано вище, утворення продуктів корозії на поверхні електродів датчика може призводити до збільшення швидкості корозії, визначеної методом поляризаційного опору, порівняно із дійсним значенням, внаслідок розподілу струму поляризації на електрохімічні перетворення продуктів корозії. Щоб забезпечити можливість вилучати датчик для прочистки або заміни електродів без зупинки роботи трубопроводу розроблено конструкцію датчика швидкості корозії з лубрикатором – ДК-2 (рис. 7.2) [31].

Конструкція лубрикатора витримує робочий тиск до 1,6 МПа. Особливістю конструкції є можливість пересування датчика з лубрикатора в трубопровід і назад під час експлуатації трубопроводу. Для вилучення датчика достатньо послабити гайки на напрямних стрижнях і під дією внутрішнього тиску в трубопроводі датчик виштовхується назовні. Коли електроди датчика

опиняються в лубрикаторі слід перекрити шаровий кран. Після цього тримач з електродами можна вилучити з лубрикатора для ревізії або заміни. Порівняння датчиків ДК-1 і ДК-2 наведено в таблиці 7.1. Основними областями застосування датчика є системи тепловодопостачання, водні промислові системи охолодження та нагрівання. Датчик ДК-2 може застосовуватися і системах збору і транспортування нафти, інших системах, де протікає електрохімічна корозія металів і сплавів.

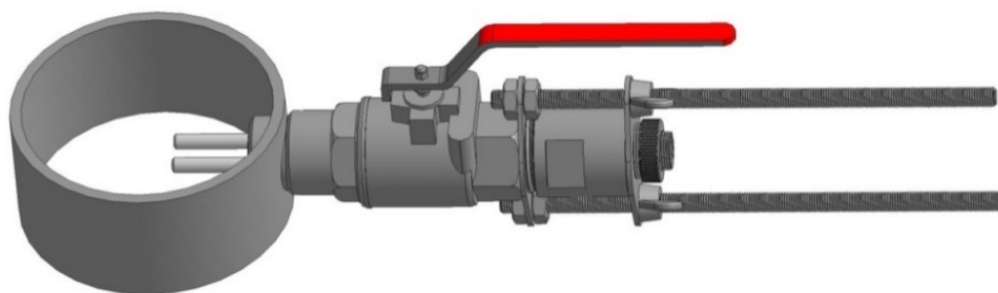


Рисунок 7.2 – Датчики корозії ДК-2 у трубопроводі.

Таблиця 7.1 – Порівняння датчиків ДК-1 і ДК-2

Параметр	Датчик корозії ДК-1	Датчик корозії ДК-2
Кількість електродів	2	
Розмір електродів	Довжина 30 мм, діаметр 6 мм	
Матеріал електродів	Сталь Ст20, або інші матеріали	
Спосіб встановлення	Жорстко, для заміни електродів слід злити робоче середовище	Через лубрикатор, датчик замінюється без зупинки системи
Тиск в системі, МПа	6,4	1,6
Температура в системі, °С	5-95	

Для періодичного визначення швидкості корозії металів розроблено портативний індикатор корозії ІК-4п (рис. 7.3). Цей корозиметр працює від 4 елементів живлення типу ААА та призначений для оперативного визначення швидкості корозії металу у водних агресивних середовищах як в

лабораторних, так і у промислових умовах. Датчиками до приладу можуть бути двохелектродні корозійні датчики ДК-1 та ДК-2.

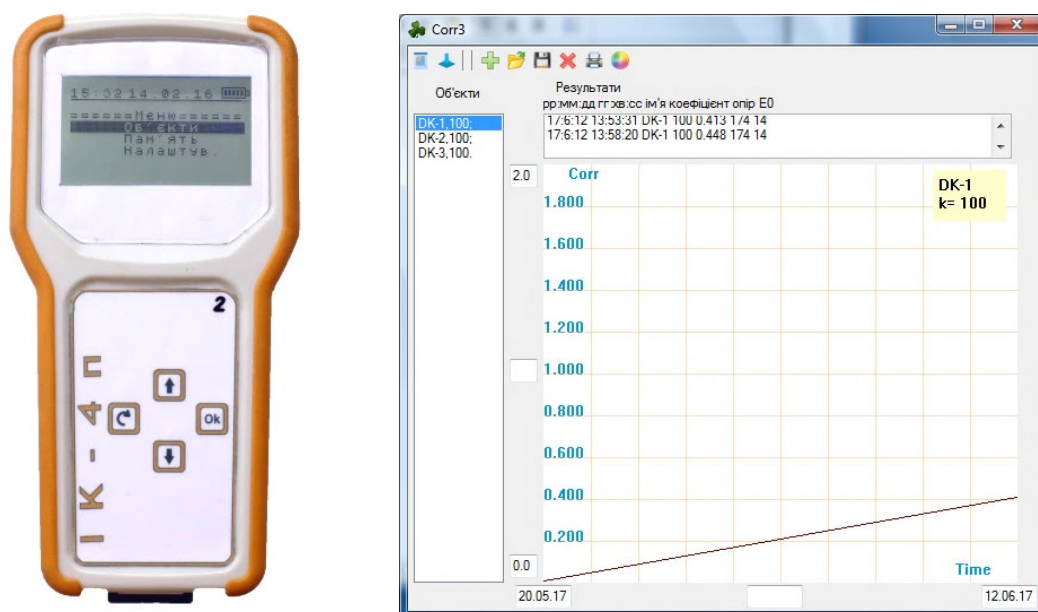


Рисунок 7.3 – Вигляд портативного індикатора корозії ІК-4п (зліва) та вікно програми для обробки даних (справа).

Роботою індикатора корозії ІК-4п керує мікропроцесор. Перед проведенням вимірювання користувачу в меню приладу пропонується вибрати датчик корозії з переліку або ввести новий зі своїм коефіцієнт перерахунку поляризаційного опору у швидкість корозії. При вимірюванні на датчик корозії подається струм поляризації. Відгук потенціалу від датчика корозії потрапляє на підсилювач напруги і далі в мікропроцесор для фіксації і математичної обробки згідно з алгоритмом вимірювання. Результат вимірювання відображається на індикаторі дисплея і може бути занесений в довготривалу пам'ять приладу ІК-4п для наступного відтворення в автономному режимі або через комп'ютер. Годинник у приладі працює автономно і відтворює реальний час при роботі ІК-4п для прив'язки конкретного виміру до дати і часу.

Для роботи з приладом розроблено комп'ютерну програму, що дозволяє створювати список датчиків, на яких проводяться вимірювання, задавати

константи перерахунку поляризаційного опору у швидкість корозії для кожного датчика. Для спрощення аналізу результатів вимірювань на ПК прилад має можливість запису результатів на SD-карту у форматі .txt. За допомогою програми можна завантажувати архів вимірювань на комп'ютер, одразу будувати графік залежності швидкості корозії від часу або зберігати данні у файл, який далі можна обробляти в MS Excel. Технічні характеристики ІК-4п наведено в таблиці 7.2.

Таблиця 7.2 – Технічні характеристики портативного індикатора корозії ІК-4п

<b>Параметр</b>	<b>Величина</b>
Межі індикації швидкості корозії	0,01 до 2,0 мм/рік
Значення відхилень показань індикатора	не більше 5%
Час одного виміру	40 с
Живлення індикатора	6 В від 4 елементів типу ААА
Час неперервної роботи	не менше 24 год
Споживана потужність в режимі вимірювання	0,5 Вт
Константа датчика К	12,5...400 Ом/мм рік
Мінералізація середовища для визначення швидкості	не нижче 150 мг/л.
Габаритні розміри приладу	довжина – 165 мм; ширина – 85 мм; висота – 30 мм
Маса приладу	0,4 кг

Виконання безперервного корозійного моніторингу потребує використання стаціонарного корозиметра, що постійно опитує датчики корозії та виводить результати вимірювання на екран. Для виконання корозійного моніторингу на котельнях та теплових пунктах розроблено новий стаціонарний індикатор корозії ІК-4с (рис. 7.4). Прилад розміщений у захисній електричній шафі. ІК-4с працює в комплекті із двома двохелектродними датчиками типу ДК-1 або ДК-2, які встановлюються на прямому та зворотному трубопроводах котельні, відповідно. ІК-4с оснащений мікропроцесором та вбудованою пам'яттю на 1000 вимірів. Результат вимірювання виводиться на екран, заноситься в пам'ять приладу. Результати вимірювання з пам'яті

приладу зчитуються на SD-карту у форматі .txt. Для обробки результатів на комп'ютері розроблена відповідна комп'ютерна програма. Технічні характеристики ІК-4с наведено в таблиці 7.3.



Рисунок 7.4 – Вигляд стаціонарного індикатора корозії ІК-4с (зліва та вікно програми для обробки даних (справа).

Для потреб дистанційного корозійного моніторингу розроблено стаціонарний корозиметр ІК-4с з модулем дистанційної передачі результатів вимірювання. Прилад призначений для автоматичного виконання корозійного моніторингу, працює в комплекті із двома датчиками корозії типу ДК-2. Прилад виконано у захисній шафі, він розміщується на котельній, підключається до електричної мережі.

Таблиця 7.3 – Технічні характеристики стаціонарного індикатора корозії ІК-4с

Параметр	Величина
Межі індикації швидкості корозії значення відхилень показань	0,01 до 2,0 мм/рік не більше 5%
Час одного виміру	40 с
Інтервал вимірювань	від 3 хв. до 24 год
Споживана потужність	не більш 40 Вт
Константа датчика К	100 Ом·мм/рік
Габаритні розміри приладу	довжина – 250 мм; ширина – 200 мм; висота – 100 мм
Маса приладу	1,5 кг.





Рисунок 7.5 – Стационарний корозиметр «ІК-4с» з модулем дистанційної передачі.

Результати визначення миттєвої швидкості корозії (мм/рік) через модуль дистанційної передачі одразу записуються на сервер, звідки можуть бути зчитані на комп'ютер, що має вихід до мережі інтернет. Створено веб-ресурс для збору та аналізу даних корозійного моніторингу (рис. 7.6).

Таким чином, в роботі розроблено комплекс сучасного вітчизняного обладнання для корозійного моніторингу в різних галузях господарства. Зазначене обладнання дозволяє виконувати неперервний моніторинг корозійної агресивності середовища в трубопроводі, оперативно вживати заходів для зниження корозивності, визначати ресурс роботи трубопроводів та планувати вчасну заміну спрацьованих ділянок.

Ефективна робота засобів корозійного моніторингу сприяла введенню їх в нормативні документи, що регламентують будівництво теплових мереж. У ДБН В.2.5-39:2008 внесена зміна №1 від 01.01.2018 року (додаток 2). Так, згідно зміни до пункту 15.3 розділу 15 «Захист трубопроводів від корозії» додано пункт, згідно якого для контролю за внутрішньою корозією на подавальних і зворотних сталевих трубопроводах водяної теплової мережі слід

встановлювати систематичний контроль за внутрішньою корозією трубопроводів за допомогою корозиметрів і датчиків швидкості корозії.

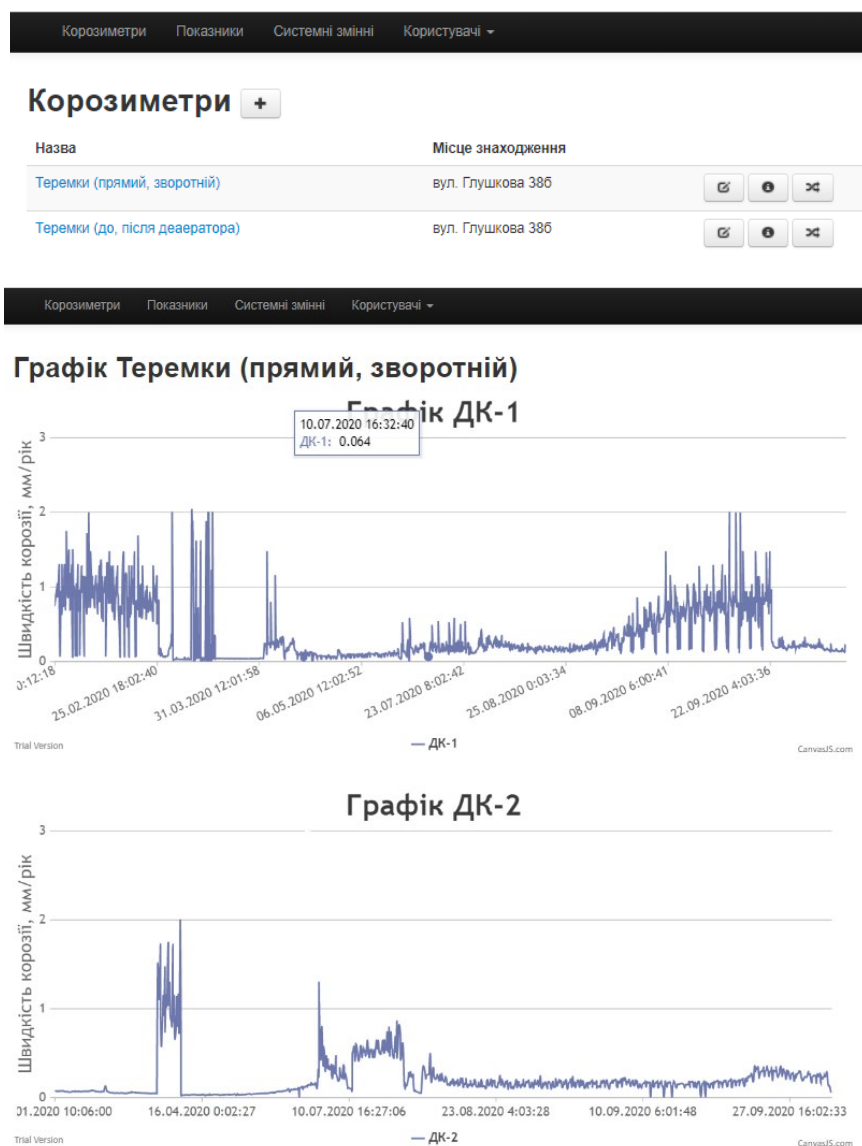


Рисунок 7.6 – Видгляд вікна електронного ресурсу для відображення результатів корозійного моніторингу.

## 7.2. Застосування корозиметрів для дозування інгібіторів корозії в системах опалення з контактними водонагрівачами

Сучасні жорсткі вимоги до економії природного газу потребують впровадження високоефективних технологій генерування тепла. Такою є технологія нагріву при прямому контакті теплоносія із продуктами згорання природного газу, що реалізована в теплогенераторах нового покоління –

контактних водонагрівачах. Відсутність металевої стінки між теплоносіями збільшує ККД апарата до 105% (при застосуванні методики розрахунку для традиційних котлів) за рахунок перенесення поверхні теплообміну на поверхню бульбашок розчинених газів, більш повного охолодження вихідних газів та використання прихованої теплоти конденсації водяної пари, утвореної в процесі горіння:



Основним недоліком при застосуванні контактних водонагрівачів є насичення теплоносія продуктами згорання газу – киснем повітря – до 5 мг/дм<sup>3</sup> та агресивною вугільною кислотою – до 80 мг/дм<sup>3</sup>. Це в рази збільшує корозивність теплоносія і скорочує термін служби сталевий теплової мережі. Траплялися випадки, коли теплова мережа виходила з ладу за 1-3 роки експлуатації, замість нормативного терміну – 25 років.

Найбільш раціональним способом захисту металевого обладнання від корозії в системах опалення з контактними водонагрівачами є застосування інгібіторів, але питання пошуку ефективних інгібіторів для промислового використання залишається відкритим. Сьогодні на українському ринку представлена низка інгібіторів корозії систем тепlopостачання, проте їх ефективність можна встановити лише при проведенні відповідних лабораторних і промислових випробувань.

В ході лабораторних випробувань було перевірено ефективність інгібітору ЛВХ 1.1В в умовах насичення води CO<sub>2</sub> для захисту сталі від корозії та підібрано робочу концентрацію для промислового використання. Результати визначення швидкості корозії сталі Ст20 методом поляризаційного опору наведено на рис. 3.20а та методом масометрії – на рис. 3.20б.

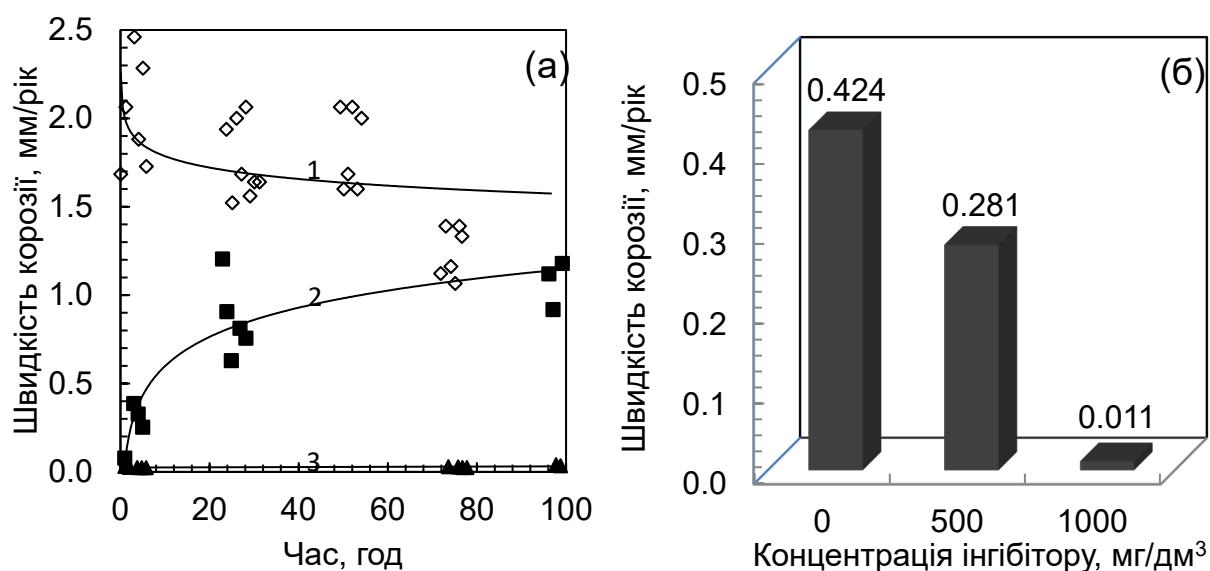


Рисунок 7.7 – Швидкість корозії сталі Ст20 у воді, визначена методами поляризаційного опору (а) та масометрії (б). Температура 60 °С, вміст  $\text{CO}_2$  80  $\text{мг/дм}^3$ , концентрація інгібітору ЛВХ 1.1В,  $\text{мг/дм}^3$ : 1 – 0; 2 – 500; 3 – 1000.

Швидкість корозії сталі у фоновому розчині дуже висока – більше 1,5  $\text{мм/рік}$ . Це пов'язано із відсутністю формування захисних осадів продуктів корозії та солей твердості внаслідок наявності вугільної кислоти. Додавання інгібітору знижує швидкість корозії. Так, при концентрації 500  $\text{мг/дм}^3$  спочатку швидкість корозії становить менше 0,1  $\text{мм/рік}$ , але з часом починає зростати, досягаючи значень швидкості корозії без інгібітору. Це відбувається внаслідок недостатньої концентрації добавки, захисний шар нестійкий і з часом руйнується.

Збільшення концентрації інгібітору до 1000  $\text{мг/дм}^3$  дозволяє підтримувати швидкість корозії на рівні 0,03-0,04  $\text{мм/рік}$ . Така швидкість корозії є допустимою для маловуглецевої сталі, а тому дана концентрація інгібітору ЛВХ 1.1В була обрана для промислових випробувань. Причиною відмінності результатів методів поляризаційного опору і масометрії є різний час, до якого віднесено зміну маси зразків. Так в методів поляризаційного опору наведені результати вимірювань лише у денні години, коли працювала установка. В той же час методом масометрії отримана швидкість корозії за весь термін експозиції, до якого включаються і нічні години. Незважаючи на

відмінність результатів, отаманих різними методами вимірювання, коефіцієнт гальмування корозії  $\gamma$  при ефективній концентрації інгібітору приблизно однаковий і дорівнює 40-50 разів.

Для великих об'ємів води концентрація реагенту 1 г/дм<sup>3</sup> може бути економічно не вигідною, проте об'єм системи для об'єкту промислових випробувань становить 10 м<sup>3</sup>, а також витрати води, що можуть призводити до зниження концентрації інгібітору – відсутні. Таким чином, матеріальні витрати на застосування реагентного методу цілком виправдані.

На основі лабораторних випробувань обрано засіб протинакипний протикорозійний ЛВХ-1.1В виробництва ТОВ «Лабораторія водної хімії» м. Черкаси для захисту від корозії трубопроводів системи теплопостачання з контактними водонагрівачами. Даний інгібітор створений на основі різних фосфоровмісних сполук, поліакрилатів і кополімерів, які використовуються для запобігання утворення накипу і гальмування процесів корозійного пошкодження технологічного обладнання.

Корозійні випробування в промислових умовах проведено на котельні м. Боярка. Котельня потужністю 10 Гкал оснащена 4 котлами типу КВН 2.5 ГС. Особливістю даної котельні є те, що вона має два контури: 1 контур поєднує котли та пластинчаті теплообмінники; 2 контур – теплообмінники та міську теплову мережу (рис. 7.8). Таке розділення було виконано для попередження потрапляння агресивних газів у теплову мережу міста. Об'єм першого контуру становить 10 м<sup>3</sup>, температура води становить 45-65 °С в залежності від температури навколишнього повітря. Швидкість руху води задається циркуляційним насосом і підтримується на рівні 0,5 м/с. Для зниження корозивності теплоносія в перший контур котельні періодично додавався розчин Са(ОН)<sub>2</sub> для підтримання рН 7.

В прямому і зворотному трубопроводах першого контуру було встановлено двохелектродні датчики корозії типу ДК-2, з циліндричними електродами. Тривалість експерименту становили 2 тижні.

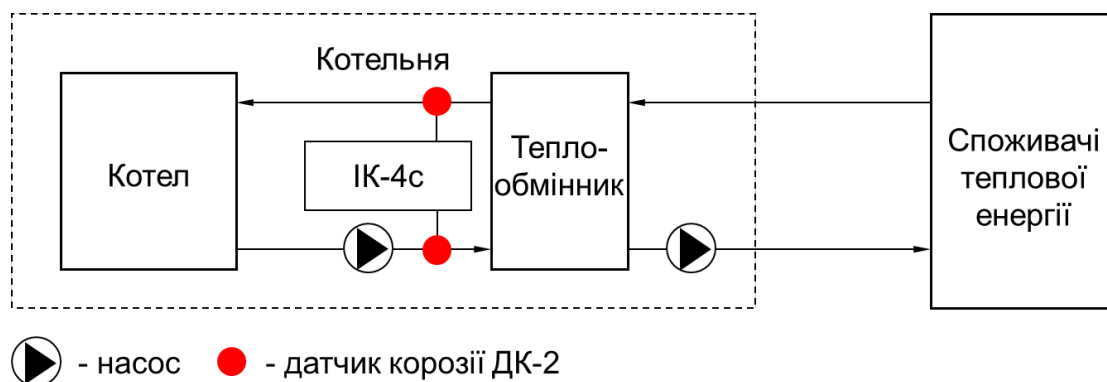


Рисунок 7.8 – Схема розміщення засобів корозійного контролю на котельній.

На котельні випробування проводилися в два етапи. На першому етапі підготовлені електроди було встановлені в датчики корозії ДК-2 на прямому та зворотному трубопроводах. Протягом двох тижнів визначали миттєву швидкість корозії методом поляризаційного опору без інгібітору. На другому етапі випробувань електроди датчиків корозії були замінені на нові та в систему введено розраховану кількість інгібітору – 10 кг на 10 м<sup>3</sup>. Впродовж 2-х тижнів визначали швидкість корозії з інгібітором.

Криві зміни швидкості корозії з часом на прямому та зворотному трубопроводах наведено на рис. 7.9. 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  $\gamma = 5$  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 дослід), швидкість корозії знову знизилася до рівня 0,4 мм/рік. Останнє є свідченням ефективності дії інгібітору навіть на прокородованій поверхні.

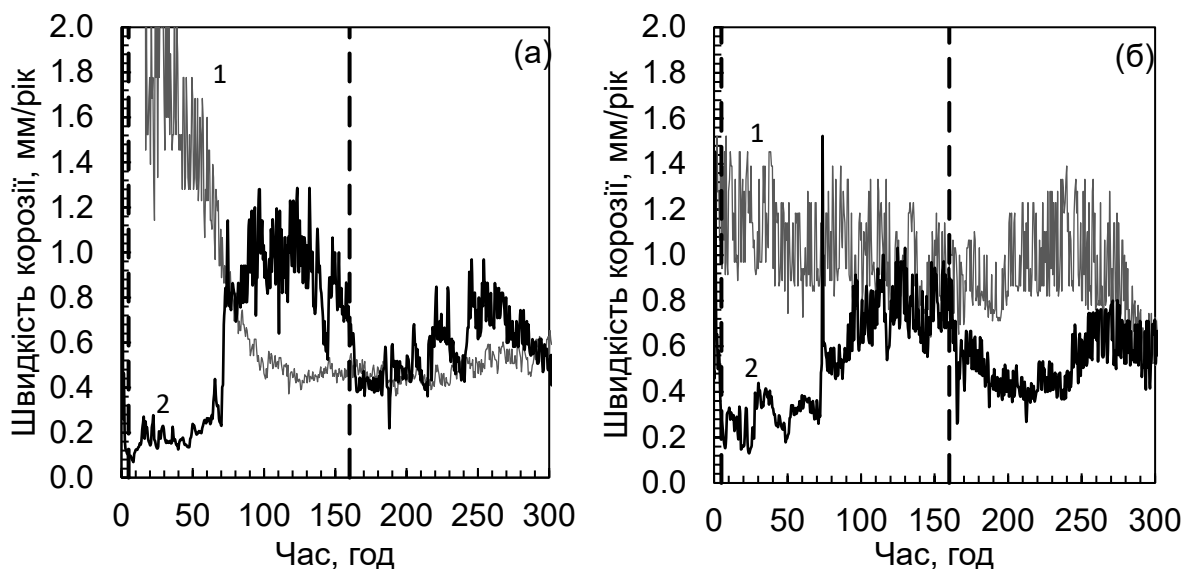


Рисунок 7.9 – Залежність швидкості корозії сталі Ст20 від часу в умовах роботи першого контуру котельні з котлами контактного нагріву: 1 – без додавання інгібітору; 2 – з інгібітором ЛВХ 1.1В, 1 г/дм<sup>3</sup>. Пунктирні лінії вказують на момент введення інгібітору. (а) – прямий трубопровід; (б) – зворотній трубопровід.

Для підтвердження ефективності дії інгібітору та визначення точності корозійного моніторингу методом поляризаційного опору швидкість корозії визначали масометрично. Дані методу масометрії та середньоінтегральні дані корозійного моніторингу наведено на рис. 7.10. Методом масометрії зафіксовано зниження швидкості корозії з інгібітором у 3 рази, що підтверджує ефективність реагенту ЛВХ 1.1В. В цілому дані методів масометрії та поляризаційного опору узгоджуються, хоча різниця показань може досягати 30 %. Без інгібітору похибка викликана низькою точністю корозимтера в діапазоні вимірювань 1,0-2,0 мм/рік. Заявлена точність в цьому діапазоні – 20 %. З інгібітором дані методу поляризаційного опору перевищують результати методу масометрії, внаслідок електрохімічної активності продуктів корозії.

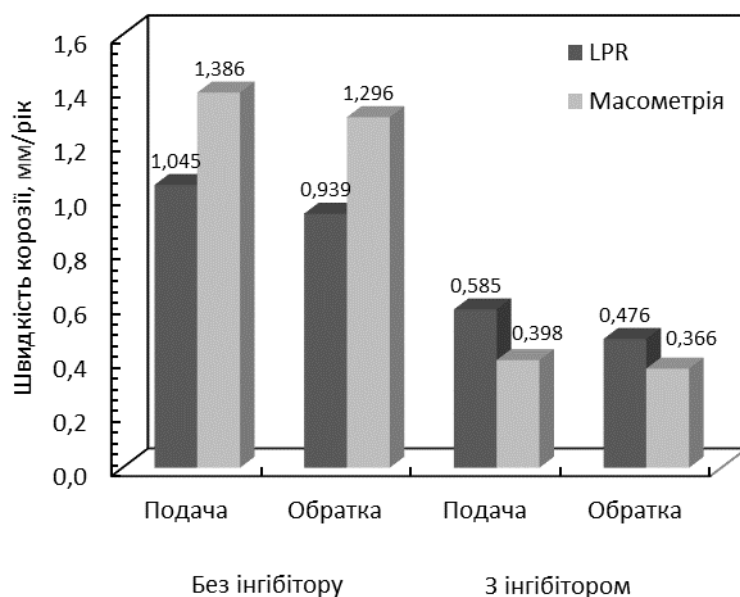


Рисунок 7.10 – Інтегральні показники швидкості корозії сталі Ст20 за 300 годин випробувань в умовах роботи першого контуру котельні з котлами контактного нагріву.

Дані рентгенофлуорисцентного аналізу продуктів корозії, знятих з поверхні електродів після промислових випробувань, наведено на рис. 7.11. За відсутності введення інгібітору в складі продуктів корозії знайдено лише кисневмісні сполуки заліза.

Елемент	Доля, %	Погр..%	Елемент	Доля, %	Погр..%
8...	30.283	0.083	8...	32.684	0.053
15P .	0.088	0.031	15P .	4.370	0.038
16S .	0.040	0.017	16S .	0.092	0.006
17Cl.	0.286	0.031	20Ca.	1.608	0.069
20Ca.	0.396	0.074	24Cr.	0.095	0.011
24Cr.	0.045	0.016	25Mn.	0.187	0.017
25Mn.	0.239	0.028	26Fe.	60.676	0.075
26Fe.	68.561	0.104	28Ni.	0.048	0.011
28Ni.	0.045	0.020	29Cu.	0.182	0.011
42Mo.	0.017	0.006	30Zn.	0.057	0.006

Рисунок 7.11 – Результати XRF аналізу продуктів корозії, утворених на електродах за 300 годин в умовах роботи першого контуру котельні з котлами контактного нагріву. Зліва – без інгібітору, справа – при додаванні 1 г/дм<sup>3</sup> інгібітору ЛВХ 1.1В.



При додаванні у теплоносії інгібітору в продуктах корозії разом із оксидами заліза зафіксовано присутність фосфору, отже інгібітор приймає участь в формуванні захисного шару на поверхні кородуючого металу, що перешкоджає подальшій корозії. Також спостерігається збільшенням концентрації кальцію в складі осаду продуктів корозії при застосуванні інгібітору. Оскільки реагент розчиняє осади із поверхонь теплообміну, у воді зростає концентрація катіонів кальцію. Останні, в свою чергу, можуть осідати на поверхні електродів.

XRD аналіз продуктів корозії наведено на рис. 3.25. Результати суттєво відрізняються для продуктів корозії, утворених без інгібітору та при додаванні інгібітору. Так, без інгібітору на поверхні електродів утворюється фазовий шар залізоокисних сполук, ідентифіковано гетит  $\alpha$ -FeOОН, лепідокрокит  $\beta$ -FeOОН та оксид заліза Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Дані компоненти характерні для продуктів корозії у водному нейтральному середовищі [13, 21].

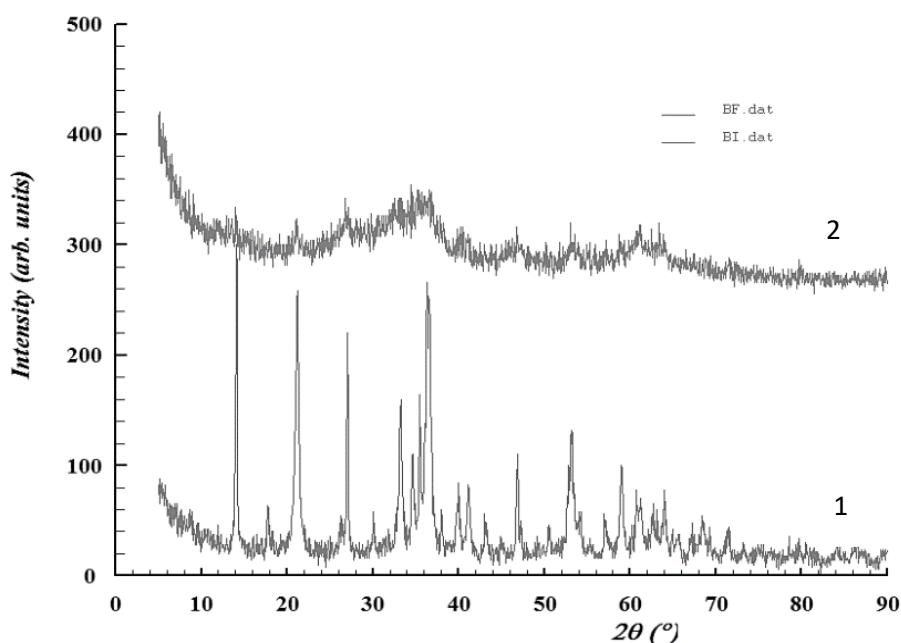


Рисунок 7.12 – Рентгенофазовий аналіз продуктів корозії, утворених на електродах за 300 годин в умовах роботи першого контуру котельні з котлами контактного нагріву. 1 – без інгібітору; 2 – при додаванні 1 г/дм<sup>3</sup> інгібітору ЛВХ 1.1В.

На відміну від цього, в умовах інгібіторного захисту, на поверхні взагалі не зафіксовано кристалічних продуктів корозії. За наявності інгібітору швидкість корозії в 3 і більше разів менша, а отже продукти корозії утворюються повільно. Аналіз поверхні електродів датчика після механічного видалення іржі практично не виявив слідів корозії, стан поверхні мало відрізнявся від електродів на початку випробувань (рис. 7.13). Разом із цим, в системі на поверхні труб знаходиться значний шар осадів. Реагент ЛВХ 1.1В розчиняє утворені осади і переводить їх у шлам. Цей шлам осідає на поверхні електродів датчика. Тобто осад на поверхні електродів не є результатом корозії датчика, а лише наноситься на електроди потоком води. Такий осад не має кристалічної структури, тому методом XRD не виявлено кристалічних фаз.

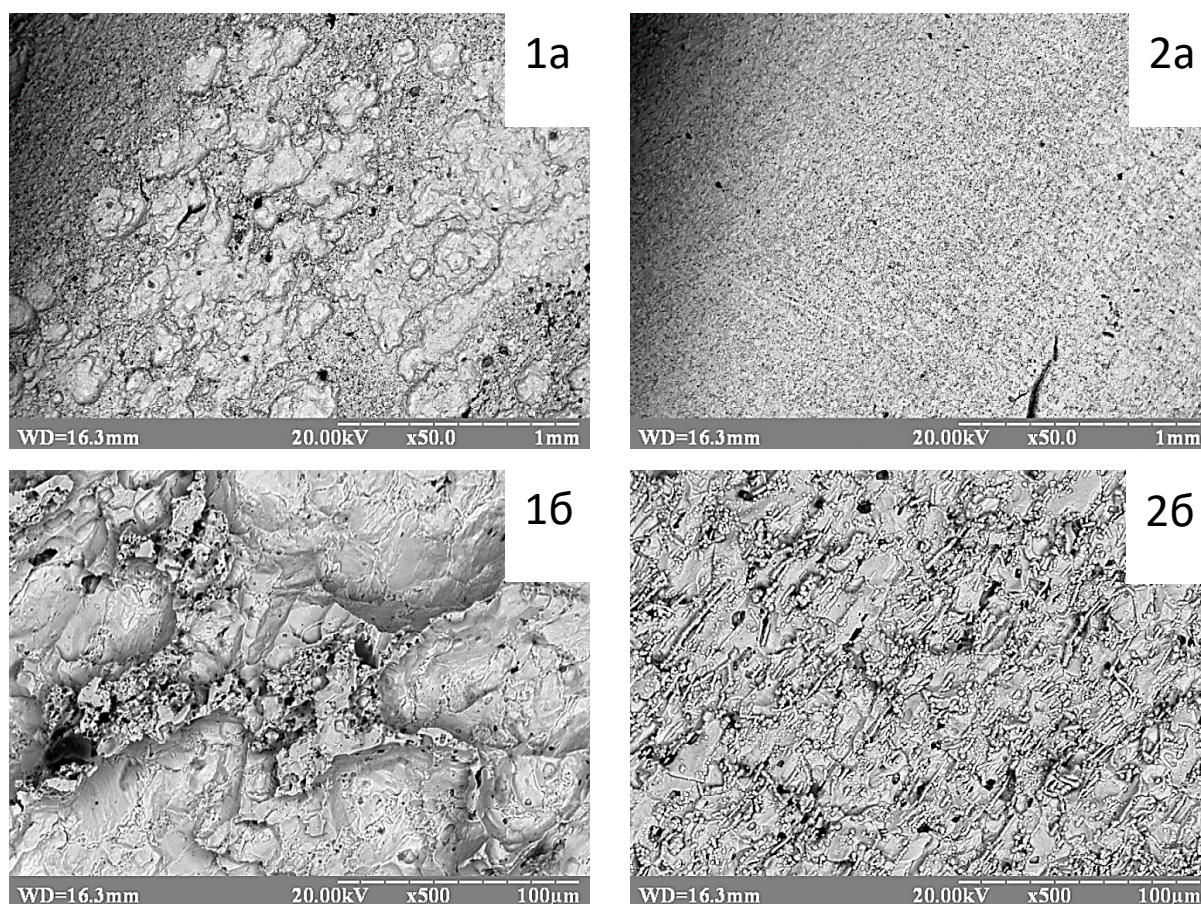


Рисунок 7.13 – РЕМ-знімки поверхні електродів датчиків корозії після 300 годин роботи в умовах роботи першого контуру котельні з котлами контактного нагріву. 1 – без інгібітору; 2 – при додаванні  $1 \text{ г/дм}^3$  інгібітору ЛВХ 1.1В.

Збільшення разів: а – 50, б – 500.

В результаті проведених промислових випробувань встановлено, що засіб протинакипний протикорозійний ЛВХ 1.1В знижує швидкість корозії сталі Ст20 у 3 і більше разів і запобігає утворенню кристалічних осадів продуктів корозії на поверхні металу.

Проведені випробування засобів корозійного моніторингу стали основою для розробки системи автоматичного корозійного контролю, де результати визначення швидкості корозії не лише виводяться на екран, а використовуються для автоматичного дозування інгібіторів корозії. Схема такої системи наведена на рисунку 7.14. Розрахунок економічного ефекту від впровадження системи автоматичного корозійного контролю наведені у додатку 3.

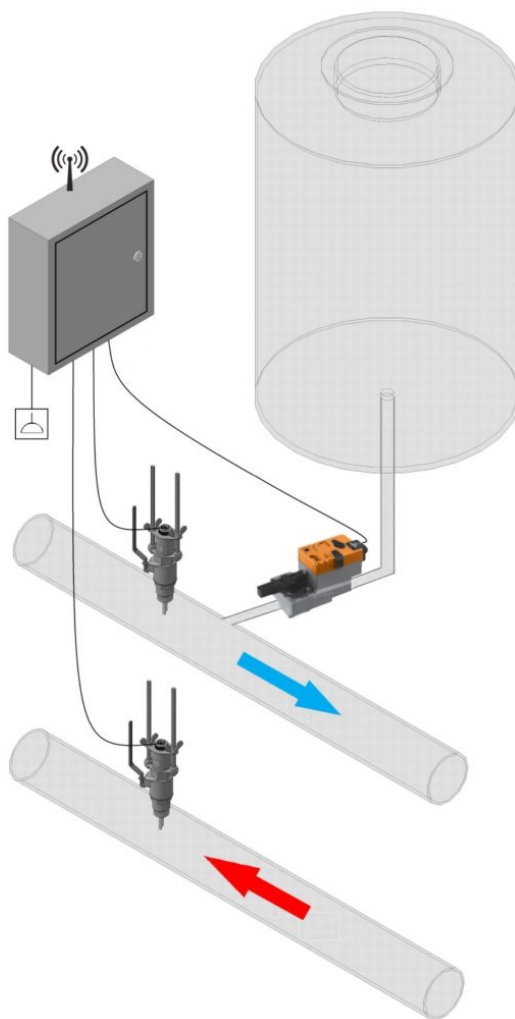


Рисунок 7.14 – Схема роботи системи автоматизованого корозійного контролю.

Застосування неперервного корозійного моніторингу в режимі реального часу дозволяє неперервно стежити за швидкістю корозії трубопроводів і устаткування, налагодити автоматичне дозування реагентів для підтримання швидкості корозії на встановленому рівні. Комплекс обладнання працює автоматично. Результати визначення швидкості корозії передаються через бездротову мережу на сервер, а фахівці хімічної служби виконують аналіз даних, за необхідності вносять корективи в роботу обладнання.

### **7.3. Застосування корозиметрів для корозійного моніторингу в теплових мережах**

Основну частину металофонду систем теплопостачання України становлять теплові мережі. Загальна протяжність теплових мереж України у двухтрубному вимірі становить 24,3 тис. км. Від надійної та безперебійної роботи теплових мереж залежить якість опалення та гарячого водопостачання, робота муніципальних об'єктів (шкіл, дитячих садків, лікарень) і в цілому енергетична безпека країни. Для економії енергоносіїв теплогенеруючі компанії змушені знижувати температуру теплоносіїв. Така економія дозволяє зменшити витрати, проте, негативно впливає на якість водопідготовки. Зокрема, при недостатній температурі води в тепловій мережі деаерація живильної води відбувається неповністю. Це призводить до зростання вмісту корозійно-агресивних газів в тепловій мережі – кисню та діоксиду вуглецю, і, як наслідок, зростання швидкості корозії.

Безпечна експлуатація теплових мереж в умовах потенційного збільшення корозійної агресивності теплоносія не може бути забезпечена лише періодичним корозійним контролем і потребує впровадження методів неперервного корозійного моніторингу в режимі реального часу.

Проведено промислові випробування приладів корозійного контролю ІК-4с з датчиками ДК-2 в теплових мережах, а саме визначення корозивності теплоносія в режимі реального часу, оцінка впливу на корозивність об'ємів

підживлення, притоків недеаерованої води, зміни в дозуванні реагентів та встановлення відповідності між результатами визначення швидкості корозії традиційним ваговим методом і електрохімічним методом поляризаційного опору.

В рамках пілотного проекту в теплових мережах м. Києва було встановлено наступне обладнання.

1. Двохелектродні датчики корозії ДК-2. Датчик є первинним перетворювачем системи корозійного моніторингу, монтується безпосередньо в трубопровід. Всього було змонтовано 6 датчиків на прямих, зворотних трубопроводах та трубопроводах підживлення теплової мережі.

2. Стационарний корозиметр ІК-4с. Прилад призначений для виконання автоматичного корозійного моніторингу. 4 корозиметри було змонтовано та підключено до відповідних датчиків корозії.

3. Портативний корозиметр ІК-4п був наданий до хімічної служби.

Обладнання було встановлене на трьох котельнях різної потужності (1 квартальна та 2 районні). Корозиметри ІК-4с реєстрували миттєві значення швидкості корозії з інтервалом 6 годин з автоматичною реєстрацією результатів. Архів даних зчитувався та аналізувався кожні 2 тижні. З кривих залежності швидкості корозії від часу було визначені середні значення швидкості корозії за весь період моніторингу. Заміри індикатором ІК-4п проводили на тих же датчиках, один раз у 2-4 тижні.

По закінченню опалювального сезону з теплових мереж були вилучені традиційні зразки-свідки для визначення швидкості корозії ваговим методом. Результати вагового методу порівнювалися із середніми значеннями, визначеними із результатів корозійного моніторингу.

#### *Результати роботи на квартальній котельні «Макіївська»*

На даній котельній проводяться дослідно-експлуатаційні випробування технології обробки тепломережевої води засобом протинакипним протикорозійним “ЛВХ-1.1В” в умовах відключення штатної установки пом’якшення води Na-катіонітними фільтрами з дозуванням реагенту пропорційно до об’єму підживлення.

На початку опалювального сезону 2016-2017 рр. на трубопроводі тепломережі було встановлено обладнання для вимірювання миттєвої швидкості корозії (датчики корозії). Додатково на котельній було встановлено традиційні індикатори корозії (індикаторні пластини) для визначення швидкості корозії ваговим методом. Вимірювання почато з 05.11.2016.

Криві зміни миттєвої швидкості корозії з часом наведено на рисунку 7.15. Для порівняння на рисунку 7.16 нанесено також дані по об'єму підживлення та дані по вмісту фосфатів у мережній воді. Концентрація фосфатів характеризує концентрацію реагенту "ЛВХ-1.1".

Вихідний рівень швидкості корозії дорівнював 0,1 мм/рік в трубопроводі подачі мережевої води та 0,05 мм/рік в зворотному трубопроводі. В період з 14.11.16 по 25.11.16 дозування реагенту не проводилось з причини виходу з ладу насос-дозатора та проведення в котельній ремонту із заміни трубопроводу підживлювальної води. З цього часу за показаннями датчиків корозії відзначається поступове зростання швидкості корозії – на зворотному трубопроводі швидкість корозії зросла до 0,1 мм/рік.

Піки на кривих швидкості корозії повністю узгоджуються із даними об'єму підживлення (див. 04.12.16, 03.01.17), що свідчить про суттєвий вплив на швидкість корозії аварійних пошкоджень мережевих трубопроводів і високу чутливість обладнання корозійного моніторингу. Після проведення відновлювальних робіт та заповнення мережі в систему додавався значний об'єм води, що не пройшла належну підготовку. Оскільки насос-дозатор вводить фіксовану дозу реагенту, під час різкого збільшення об'єму підживлювальної води потрібен деякий час для насичення мережі достатньою кількістю реагенту. Тому, вірогідною причиною росту швидкості корозії в період 05.12.16-10.01.17 є недостатня кількість реагенту, що був втрачений внаслідок пориву та ремонтних робіт. Кисень, що потрапив до системи у великій кількості, призвів до зростання швидкості корозії, і лише при досягненні в системі достатньої кількості реагенту швидкість корозії почала знижуватись. Починаючи з 09.01.17 спостерігається ріст концентрації

фосфатів до рівня 20 мг/л за рахунок збільшення дози реагенту. Цьому відповідає швидке зниження швидкості корозії з 0,6 до 0,2 мм/рік в період з 09.01.17 по 22.01.17.

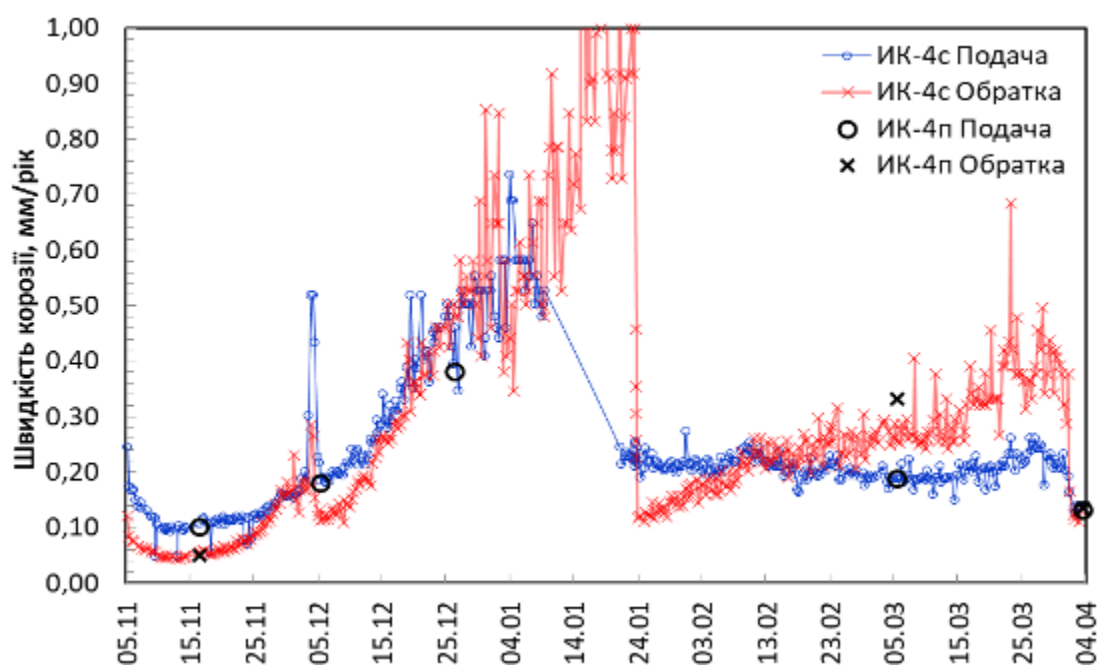


Рисунок 7.15 – Залежності швидкості корозії від часу на КК “Макіївська”:

ІК-4с – стаціонарний індикатор корозії; ІК-4п – портативний індикатор корозії.

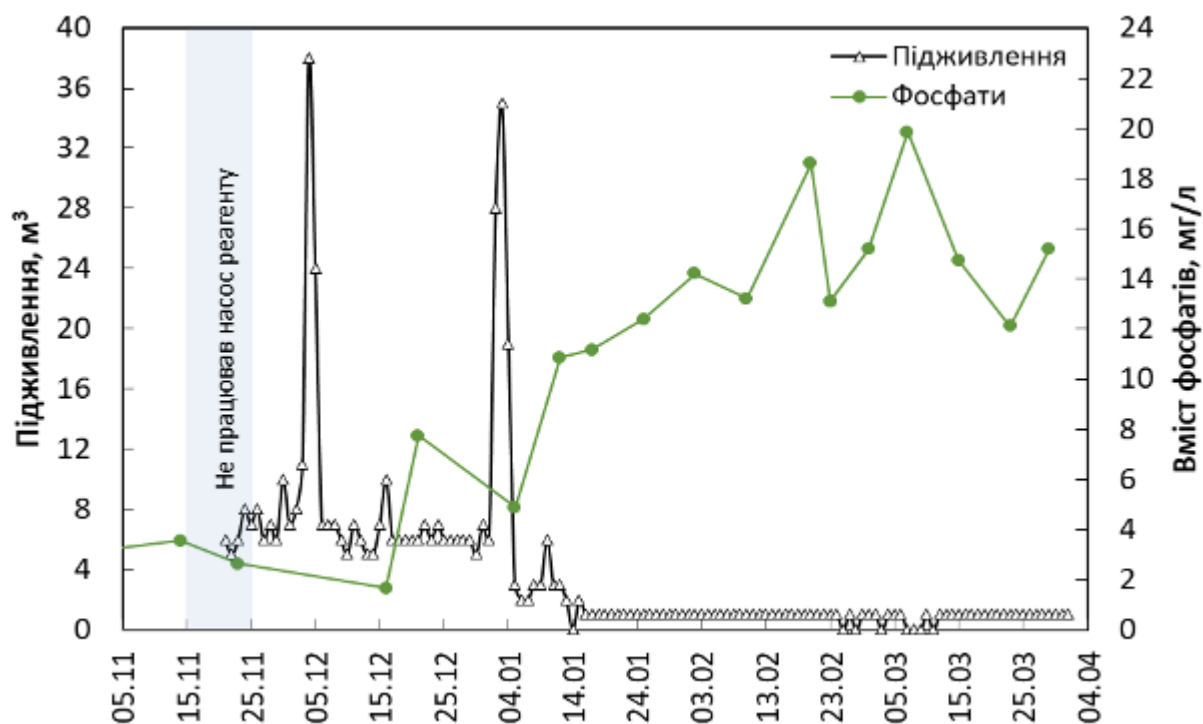


Рисунок 7.16 – Об’єм підживлення і концентрація фосфатів, КК “Макіївська”

В подальшому, швидкість корозії тримається на постійному рівні – 0,2 мм/рік на датчику, встановленому у трубопроводі подачі, і повільно зростає з 0,15 до 0,3 мм/рік на зворотній лінії трубопроводу. По закінченні опалювального сезону результати визначення миттєвої швидкості корозії було проінтегровано для визначення середнього значення швидкості корозії. Дані представлено в таблиці 7.4.

14.04.17 відбулося зняття індикаторів корозії. Фото індикаторів одразу після вилучення наведено на рисунку 7.17. Одразу привертає увагу той факт, що на поверхні відсутні коричневі продукти корозії, поверхня вкрита рівномірним шаром чорного кольору. Локальні осередки корозії не спостерігаються. Після проведення відповідної підготовки індикаторів корозії, було визначено глибинний показник швидкості корозії ваговим методом. Результати наведено в таблиці 7.4.



Рисунок 7.17 – Індикатори корозії КК “Макіївська”.

Таблиця 7.4 – Швидкість корозії на КК “Макіївська”.

Трубо- провід	Ваговий метод, мм/рік	Електрохімічний метод, мм/рік	Похибка, %
Прямий	0,22	0,253	4,5
Зворотній	0,33	0,313	



Таким чином, на даній котельні розходження між традиційним ваговим та електрохімічним методами визначення швидкості корозії не перевищує 5%. При цьому обладнання корозійного моніторингу дозволяє в режимі реального часу оцінити ефективність інгібіторного захисту, вплив підживлення та концентрації фосфатів на швидкість корозії.

Реагент “ЛВХ-1.1В” має протикорозійні властивості, але отримані значення швидкості корозії перевищують норматив 0,05 мм/рік. Можливою причиною низької ефективності реагенту в якості інгібітору є його поглинання шламом, що у великій кількості знаходиться в теплоносії. Джерелом шламу є осадки на внутрішній поверхні труб (рис. 7.18). Під дією реагенту вони розчиняються, але з системи не виносяться.



Рисунок 7.18 – Фото внутрішньої поверхні трубопроводу котельні “Макіївська”, вкритого шаром осаду продуктів корозії.

Для перевірки вмісту фосфатів у шламі виконано забір води із нижнього колектору котла. Шлам було відфільтровано, висушено та проаналізовано на вміст фосфору рентгенофлюорисцентним методом (таблиця 7.5). Вміст фосфору в шламі становить 2,6 %. Це підтверджує припущення щодо накопичення інгібітору в шламі, що веде до зниження його концентрації у воді. В цих умовах кількість реагенту для формування захисного шару на внутрішній поверхні труб недостатня. Отже, внаслідок поглинання реагенту шламом, його кількість в системі недостатня для формування захисного

протикорозійного шару на поверхні труби, відповідно швидкість корозії перевищує нормативне значення, особливо при високих об'ємах підживлення.

Таблиця 7.5 – Елементний склад шламу із колектора котла

Елемент	Масова частка в шламі, %
Si <sup>14</sup>	6,409 ± 0,242
<b>P<sup>15</sup></b>	<b>2,611 ± 0,110</b>
S <sup>16</sup>	0,335 ± 0,029
Ca <sup>20</sup>	1,750 ± 0,114
Fe <sup>26</sup>	84,195 ± 0,272

Для збільшення ефективності протикорозійного захисту при застосуванні реагенту ЛВХ 1.1 необхідно виконувати періодичні продувки котлів для вилучення шламу із системи, як це передбачено правилами експлуатації. На першому етапі дозування реагенту (коли реагент починають застосовувати на котельні) частоту продувок слід збільшити. В іншому разі реагент поглинається шламом, його діюча концентрація зменшується, а разом із тим – знижується ефективність захисту.

#### *Результати роботи на районній котельні «Молодь»*

На даному об'єкті термін експозиції датчиків корозії і традиційних індикаторів різний. Так, індикатори корозії було встановлено 16.05.16 р, а знято 21.06.17. В той же час обладнання корозійного моніторингу працювало лише при роботі котельні – з 16.10.16 по 31.03.17. Криві зміни миттєвої швидкості корозії з часом наведено на рис. 7.19.

Миттєві значення швидкості корозії на зворотному трубопроводі знаходяться в межах 0,05-0,10 мм/рік впродовж опалювального сезону. Починаючи з 20.01.17 на зворотному трубопроводі починається ріст швидкості корозії до 0,25 мм/рік. Хімічний аналіз води показав зростання карбонатного індексу в період з 24.01.17 по 30.01.17, що було спричинено поривом бойлера та перетіканням водопровідної води в теплову мережу. Після ліквідації пориву 30.01.17 склад води повернувся до нормативних значень. В

той же час, миттєві значення швидкості корозії знаходилися на рівні 0,25 мм/рік навіть після ліквідації пориву. Для відновлення роботи датчика ДК-2 електроди було замінено на нові 09.03.17 без зупинки системи. Показник швидкості корозії після заміни електродів одразу знизився до нормативного 0,051 мм/рік та тримався на цьому рівні до закінчення опалювального сезону. Для розрахунку середнього значення швидкості корозії прийнято, що показник швидкості корозії на датчику змінився одразу після ліквідації пориву.

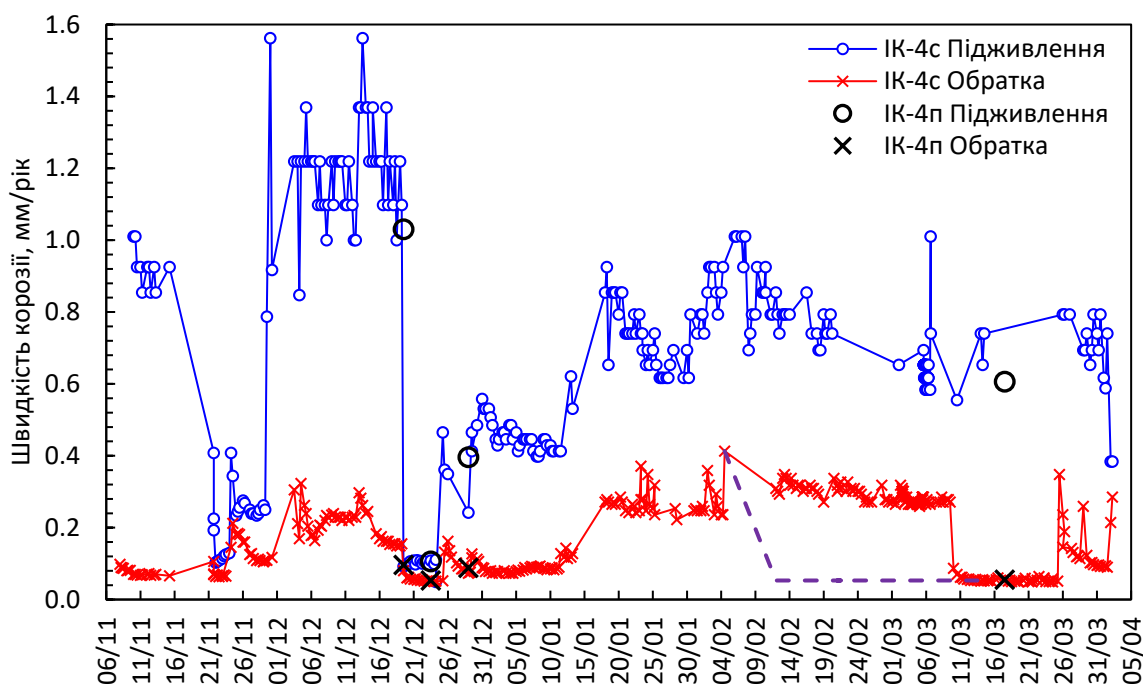


Рисунок 7.19 – Залежності швидкості корозії від часу на РК «Молодь».

Пунктирна лінія відповідає зниженню швидкості корозії після усунення течії в бойлері. ІК-4с – стаціонарний індикатор корозії; ІК-4п – портативний індикатор корозії.

21.06.17 відбулося зняття індикаторів корозії. Фото індикаторів одразу після вилучення наведено на рисунку 7.20. Після проведення відповідної підготовки індикаторів корозії, було визначення глибинні показники ваговим методом. Результати визначення швидкості корозії наведено в таблиці 7.6. На зворотному трубопроводі котельні розходження між традиційним ваговим та електрохімічним методами визначення швидкості корозії не перевищує 8%.



Рисунок 7.20 – Індикатори корозії РК “Молодь”.

Таблиця 7.6 – Швидкість корозії на РК “Молодь”.

№	Трубопровід	Ваговий метод, мм/рік	Електрохімічний метод, мм/рік
		16.05.16 – 21.06.17.	16.10.16 – 31.03.17
1	Підживлення	0,078	0,71
2	Зворотній	0,12	0,13

Значення швидкості корозії на трубопроводі підживлення знаходилися на дуже високому рівні впродовж опалювального сезону. Висока швидкість корозії не узгоджується із результатами хімічних аналізів води даного трубопроводу. За період випробувань показники розчиненого кисню та вуглекислоти знаходились в межах норми – кисень не вище 10 мкг/л, вуглекислота відсутня. 21.11.16 було виконано заміну електродів датчика швидкості корозії на трубопроводі подачі, і протягом 10 діб швидкість корозії трималась на низькому рівні. Але 29.11.16 відбулося стрімке зростання швидкості корозії до 1 мм/рік. Така висока швидкість корозії після заміни електродів датчика не може бути пов’язана із роботою обладнання корозійного моніторингу і потребувала подальшого аналізу.

Електроди датчика корозії після вилучення 21.11.16 мали нехарактерне рожево-коричнє забарвлення (рис. 7.21).



Рисунок 7.21 – Фото електродів датчика корозії, вилученого з трубопроводу підживлення 21.11.16 РК «Молодь»

Поверхню електродів було піддано хімічному аналізу рентгенофлуорисцентним методом. Результати аналізу наведено на рис. 7.22. В результаті аналізу встановлено, що на поверхні електродів присутня металічна мідь (5,2 %).

Елемент	Доля. %	Погр. %
□ 14Si.	2.778	0.111
□ 15P .	0.158	0.027
□ 16S .	0.146	0.013
□ 25Mn.	0.335	0.027
□ 26Fe.	90.234	0.134
□ 28Ni.	0.047	0.017
□ 29Cu.	5.178	0.072
□ 30Zn.	1.124	0.032

Рисунок 7.22 – Аналіз поверхні електродів (датчик трубопроводу підживлення РК «Молодь»).

Оскільки електроди виготовлені зі сталі, металічна мідь може осідати на їх поверхні лише при перебігу реакції контактного обміну:



Для перебігу даної реакції необхідна наявність у воді іонів міді. Для визначення їх джерела було проаналізовано схему водопідготовки котельні. Визначено, що холодна вода перед надходженням в мережу проходить ряд

стадій підготовки. Схему водопідготовки наведено на рис. 7.23 фото апаратів на рис. 7.23.

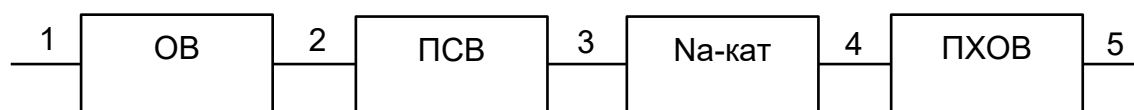


Рисунок 7.23 – Схема водопідготовки котельні РК «Молодь»



Рисунок 7.24 – Теплообмінники водопідготовки котельні РК «Молодь»

Згідно технічної документації апарати ОВ, ПСВ та ПХОВ – це трубчаті теплообмінники, з латунними трубками. Корозія латунних трубок може бути джерелом іонів міді:



Для виявлення корозії даних апаратів в контрольних точках 1-5 (рис. 7.23) було відібрано проби води та виконано аналіз на вміст іонів міді. Результати аналізу показали, що концентрація міді в процесі водопідготовки зростає у 12 разів, від 0,01 мг/л у воді з водоканалу до 0,12 мг/л перед деаератором. Таке збільшення концентрації міді у воді є наслідком корозії латунних трубок теплообмінників.

Іони міді є небезпечними для роботи теплової мережі, оскільки здатні виступати додатковим деполяризатором (окисником) сталі. В місцях контакту іонів із поверхнею металу утворюється металічна мідь за реакцією (7.2), що призводить до розчинення заліза. В подальшому осаджена мідь в парі із

металом труби (сталь) утворює гальванічну пару, в якій анодом виступає сталь. Це прискорює розчинення та руйнування трубопроводу (утворення корозійних виразок).

Оскільки затвердженням об'ємом хімічного контролю хімічної служби виконання аналізів на вміст міді в тепломережній воді не передбачено, можливість зафіксувати даний корозійний агент відсутня. На відміну від хімічного аналізу, обладнання корозійного контролю реагує не на певні хімічні речовини, а на швидкість корозії взагалі, тому дозволило виявити дану корозійну проблему.

#### *Результати роботи на районній котельні «Нивки»*

На даному об'єкті термін експозиції датчиків корозії і традиційних індикаторів також різний. Так, індикатори корозії було встановлено 08.06.16, а знято 17.08.17. В той же час, обладнання корозійного моніторингу працювало з 16.11.16 по 24.06.17.

Криві зміни миттєвої швидкості корозії з часом наведено на рис. 7.25. На першому етапі (з 16.11.16 по 06.01.17) спостерігається зростання швидкості корозії. Дане зростання відбулося внаслідок неповного введення датчиків в трубопровід через невідповідність розміру патрубків і датчика. Недолік було усунуто 06.01.17 шляхом зменшення діаметру датчика ДК-2. В подальшому, швидкість корозії тримається на постійному рівні – 0,05-0,08 мм/рік.

Значне зростання швидкості корозії спостерігається в період з 16.03.17 по 26.03.17, що узгоджується із даними хімічного аналізу води. В цей період спостерігається зростання вмісту вуглекислоти (з 18.03.16 по 24.03.17). Починаючи з 19.05.17 року, у зв'язку із відсутністю сталого газопостачання робота деаераторів проводилась не в штатному режимі. Одночасно на кривих спостерігається значне зростання швидкості корозії.

Результати визначення швидкості корозії ваговим та електрохімічним методами наведено в таблиці 7.7. Як видно з таблиці, дані вагового та електрохімічного методів є близькими, хоча і дещо відрізняються. Так, швидкості корозії, визначені електрохімічним методом, є дещо вищими (до

25%). Вірогідною причиною такого розходження є різний час експозиції індикаторів і датчиків. Оскільки індикатори були встановлені раніше і вилучені пізніше розрахована з них швидкість корозії є дещо нижчою.

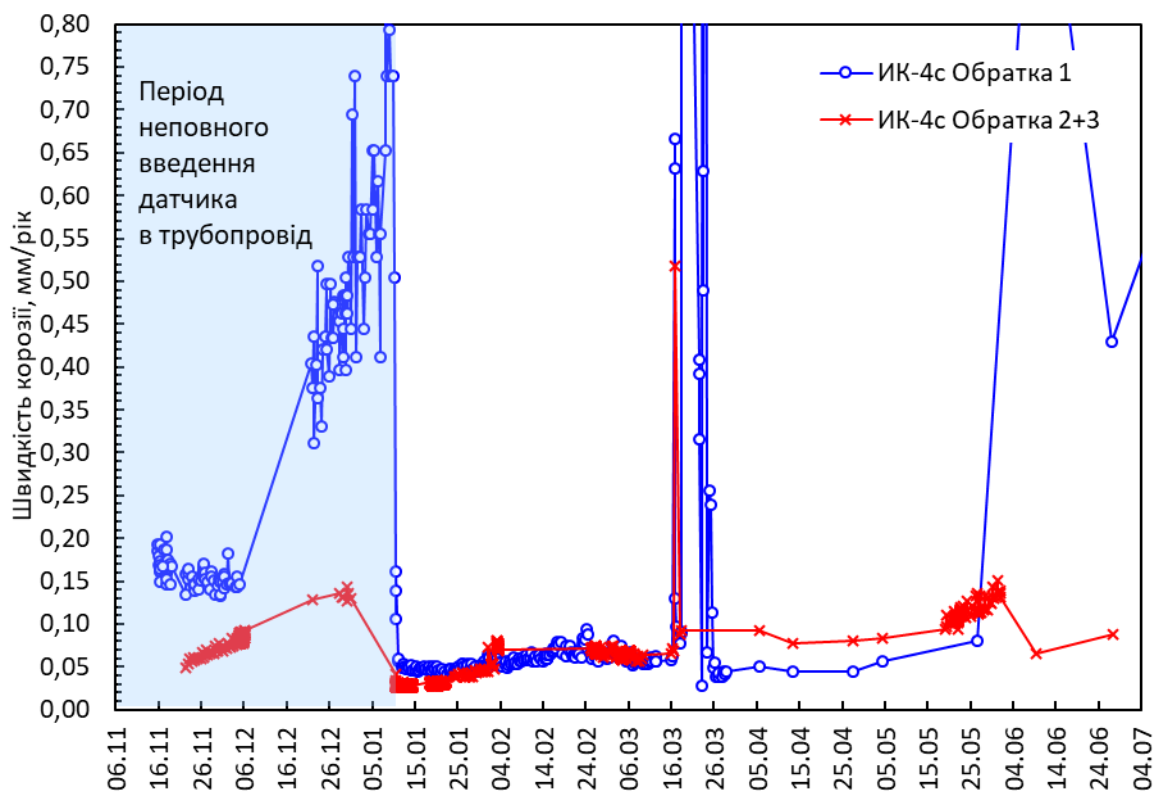


Рисунок 7.25 – Залежності швидкості корозії від часу на РК «Нивки»

Таблиця 7.7 – порівняння результатів визначення швидкості корозії котельні РК «Нивки»

№	Трубопровід	Ваговий метод, мм/рік	Електрохімічний метод, мм/рік
		08.06.16 – 17.08.17.	16.11.16 – 24.06.17.
1	Обратка 1	0,079	0,105
2	Обратка 2	0,041	0,079
3	Обратка 2	0,058	

В той же час електрохімічний метод дозволяє в режимі реального часу виявляти зміни в агресивності середовища, та, відповідно, реагувати на них (див. показання в період 16.03.17-24.03.17). Ваговий метод позбавлений такої можливості.



Результати показують, що електрохімічний метод визначення швидкості корозії не поступається за точністю традиційному ваговому і його можна використовувати як додатковий або альтернативний.

#### **7.4. Застосування засобів корозійного моніторингу для визначення ефективності впливу на корозійне середовище**

Альтернативою традиційним методам водопідготовки може бути застосування реагентної водопідготовки реагентами комплексної дії – засобами протинакипними і протикорозійними. Ці реагенти не потребують встановлення високовартісного обладнання для водопідготовки, не є токсичними, а головне забезпечують захист всієї тепломережі оскільки поширюються разом із мережною водою по всій системі.

При застосуванні реагентів не вирішеним залишається питання переходу від традиційних методів водопідготовки до реагентних, а саме визначення ефективності реагентного методу, підбір рівня дозування реагентів, поточний контроль протинакипної та протикорозійної ефективності.

Для визначення протикорозійної та протинакипної ефективності реагентної технології обробки теплоносія «Засобом протинакипним протикорозійним «ЛВХ-1.1В» із використанням індикаторів швидкості корозії «ІК-4с» та датчиків корозії «ДК-2» було налагоджено безперервний моніторинг корозійної активності теплоносія на трубопроводах районної котельної м. Києва: в місцях підживлення, подачі та зворотному, із використанням індикаторів швидкості корозії ІК-4с з дистанційною передачею показань та датчиків корозії ДК-2. Налагоджено збір даних через мережу інтернет з корозиметрів ІК-4с та контроль за корозійною активністю теплоносія при різних режимах змішування водопровідної та хімічно очищеної води з пропорційним дозуванням реагенту «ЛВХ-1.1В».

Було проведено визначення ефективності протикорозійної обробки теплоносія «Засобом протинакипним протикорозійним «ЛВХ-1.1В» в різних

режимах дозування: корекційна обробка, (змішування хімічно очищеної та сирії, обробленої реагентом, води у різних співвідношеннях), стабілізаційна обробка (100 % води обробляється реагентом). Контроль за накипоутворенням проводився за показником твердості води на вході і виході тепломеханічного обладнання (деаератор, котел).

Для введення реагенту пропорційно об'єму підживлення було змонтовано вузол дозування реагенту. Трубопровід водопровідної води було з'єднано із трубопроводом хімічно очищеної води (труба Ду50). У з'єднувальному трубопроводі було встановлено турбінний фланцевий лічильник Ду50 (Apator PoWoGaz) з імпульсним виходом. Стандартна роздільна здатність лічильника – 0,1 м<sup>3</sup>/імпульс.

Дозування реагенту здійснювалось в автоматичному режимі, пропорційно проходженню водопровідної води, станцією дозування на основі насоса-дозатора ТЕКНА APG 603. Доза реагенту, що видавав насос, становила 7,5 мл/імпульс, що відповідає 75 мл на 1 м<sup>3</sup> води. Дана доза рекомендована виготовлювачем реагенту ТОВ «Лабораторія водної хімії», м. Черкаси на основі показників складу підживлювальної води.

Щоб мінімізувати можливі ризики перевodu 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.

В перший місяць, з 09.06.20 до 06.07.20 проводилось насичення системи активними речовинами. Оскільки мали місце планові та позапланові зупинки РК, під час поновлення роботи виконувалось так зване «залпове» дозування реагенту після чого насос-дозатор встановлювався в режим автоматичного дозування.

Контроль ефективності застосування реагенту проводили за показниками якості води. Проби води відбирались кожні 2 дні та передавались до сертифікованої лабораторії ТОВ «НВП «ЛВХ», м. Черкаси. Аналіз води виконували за показниками, наведеними в таблиці 3.10.

Таблиця 7.8 – Показники якості води, що аналізувались в ході випробувань

1	Загальна лужність ( $L_3$ ), мг-екв/дм <sup>3</sup>
2	Загальна твердість ( $T_3$ ), мг-екв/дм <sup>3</sup>
3	Твердість кальцієва ( $T_{Ca}$ ), мг-екв/дм <sup>3</sup>
4	Вміст фосфатів ( $PO_4^{3-}$ ), мг/дм <sup>3</sup>
5	Вміст заліза загального (Fe), мг/дм <sup>3</sup>

Розміщення обладнання, засобів корозійного контролю та точки відбору проб наведені на схемі (рисунок 7.26).

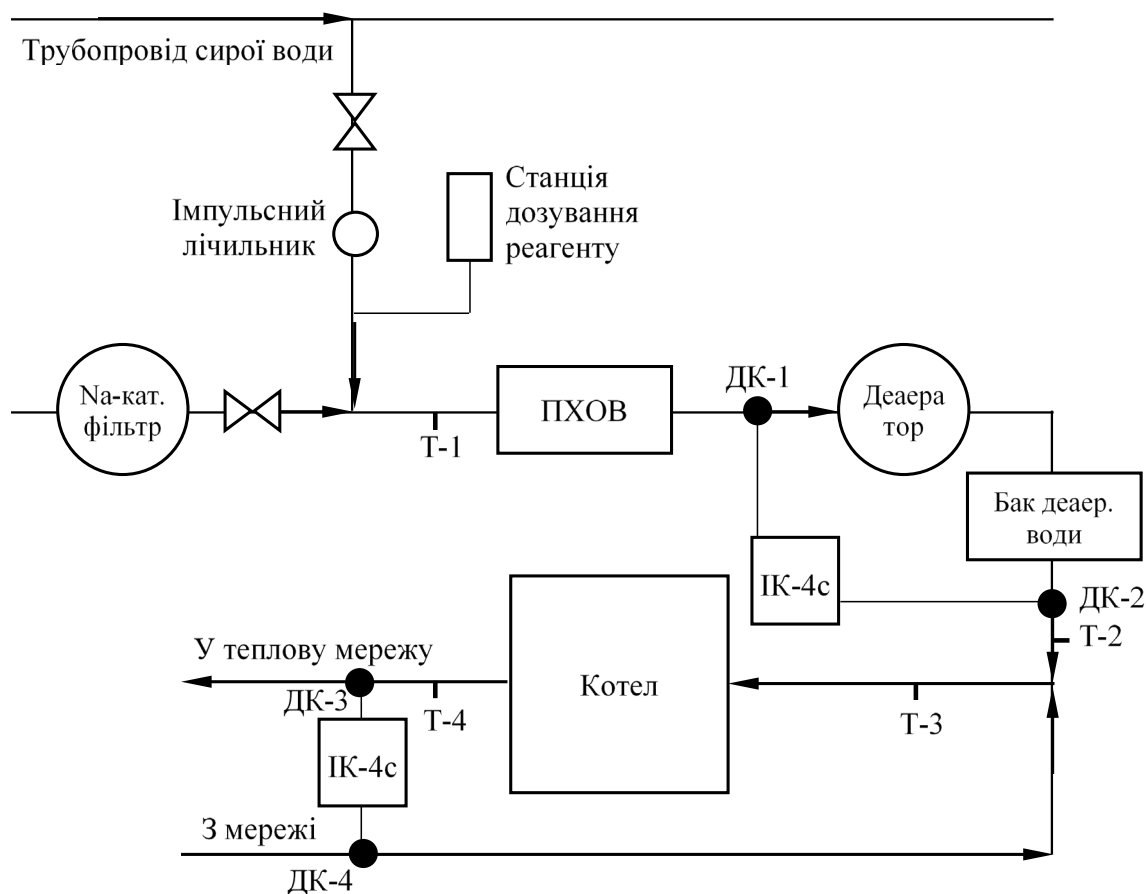


Рисунок 7.26 – Схема розміщення обладнання, засобів корозійного контролю та точки відбору проб. Т-1...4 – точки відбору проб: 1 – до деаератора; 2 – після деаератора; 3 – перед котлом; 4 – після котла. ДК-1...4 – датчики корозії: 1 – до деаератора; 2 – після деаератора; 3 – на подачі; 4 – на обратці.

Реагент дозувався у лінію підживлення, після натрій-катіонітових фільтрів. Засувками регулювалось співвідношення хімічно очищеної та обробленої реагентом води. В трубопроводі підживлення після змішування вод встановлений пробовідбірник для аналізу складу води що подається на деаерацію. Далі вода подається на підігрівачі (ПХОВ) та на деаератор. До та після деаератора встановлені датчики швидкості корозії для контролю корозійної активності води та визначення ефективності реагентної обробки. Після деаератора вода із трубопроводу підживлення змішується із водою зворотного трубопроводу та подається в котел. Перед входом в котел встановлений додатковий пробовідбірник для контролю твердості води перед нагріванням. Датчики корозії ДК-2 встановлені на лінії подачі та зворотній для контролю швидкості корозії у мережі.

Контроль вмісту реагенту виконується за показником фосфатів у воді. Графік вмісту фосфатів на лінії підживлення наведений на рисунку 7.27, у мережі – на рисунку 7.28.

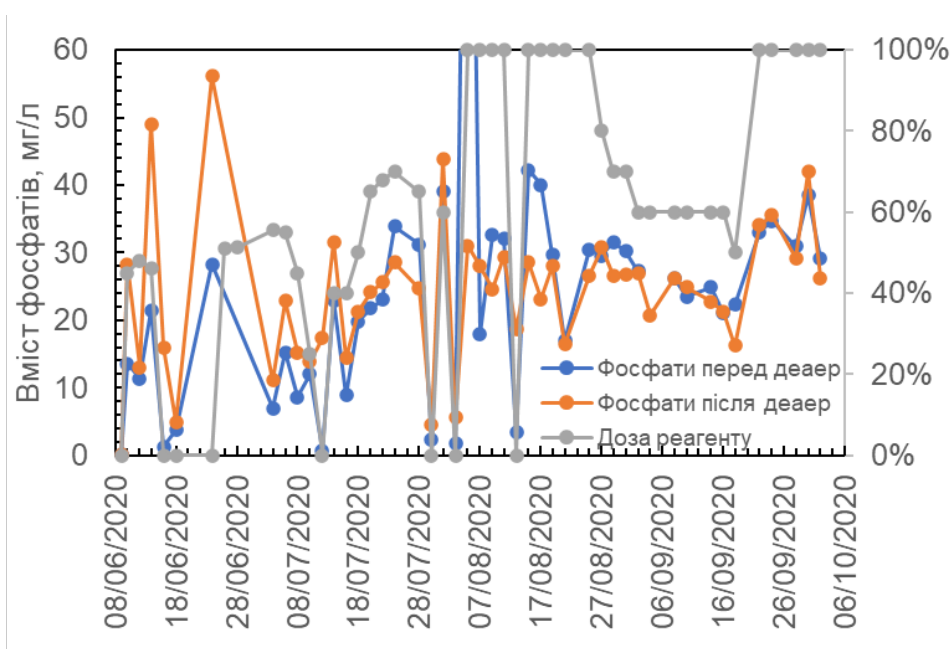


Рисунок 7.27 – Вміст фосфатів на лінії підживлення.

Вміст фосфатів на лінії підживлення дуже залежить від умов дозування реагенту через малий об'єм трубопроводу. В основному, вміст фосфатів

знаходиться на рівні 30 мг/л. Зниження рівня фосфатів відбувається при виключенні дозувального обладнання через виникнення несправностей на лінії дозування (зашламування лічильника, тощо). Збільшення рівня фосфатів пов'язано із залповим дозуванням для насичення системи. Різниця між вмістом фосфатів до та після деаератора викликана тим, що на лінії підживлення є бак деаерованої води, повне заміщення об'єму якого потребує тривалого часу, а тому не завжди після зміни дози фосфатів вміст баку встигав змінитися на час відбору проби.

Вміст фосфатів у тепловій мережі поступово збільшується від початку дозування і за місяць досягає значення 12-16 мг/л. В подальшому це значення вмісту фосфатів підтримується впродовж усього терміну випробувань. Концентрація фосфатів у воді напряму пов'язана із дозою реагенту, яка встановлена згідно рекомендацій виготовлювача. Зниження концентрації веде до неповного зв'язування солей твердості і, як наслідок, можливого осадженню накипу на поверхнях нагріву. Збільшення концентрації веде до необґрунтованих витрат реагенту та стрімкому розчиненню осадів із системи.

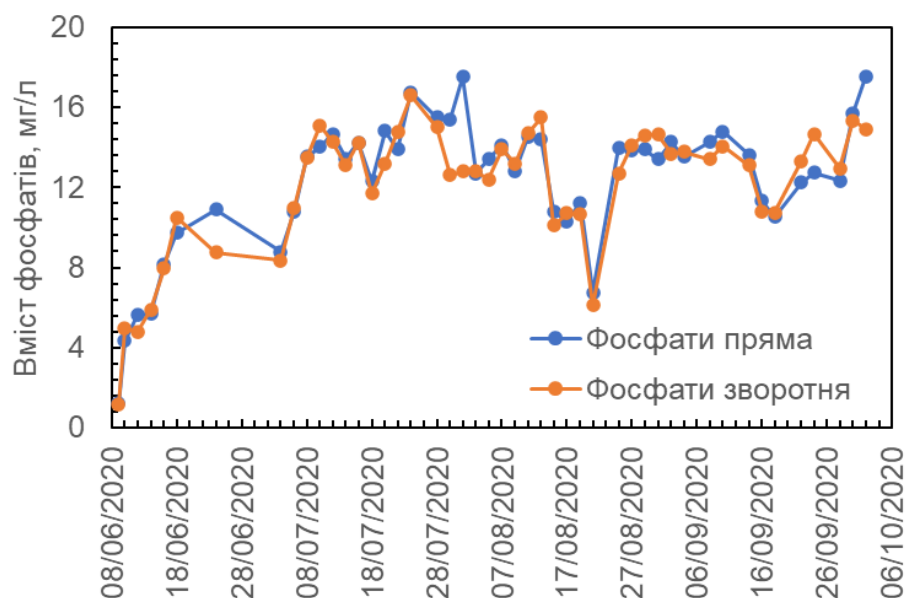


Рисунок 7.28 – Вміст фосфатів у мережі.

Накип – основна проблема теплоенергетичного обладнання, що призводить до перевитрат палива, зменшення прохідного перерізу

теплообмінних труб, розвитку підшламової корозії. Холодна вода, що використовуються для підживлення теплових мереж, проходить хімічне очищення для видалення солей твердості і не схильна утворювати накип.

Існуючі інструкції для контролю накипоутворення використовують показники перепаду тиску в котлі та аналіз відкладень на вирізках труб. Не дивлячись на простоту такого підходу, високий перепад тиску спостерігається при суттєвому заростанні поверхні осадами. Такий апарат вже неможна експлуатувати без хімічної або механічної прочистки. В той же час, вирізки можна виконати лише при зупинці котла.

Контроль накипоутворення при виконанні реагентного способу водопідготовки виконувався на основі хімічного аналізу води на вміст солей твердості. Суть даного підходу полягає в наступному. Вода, що подається на нагрівання (точка відбору перед котлом) містить концентрацію солей твердості (загальна твердість)  $T_1$ . Вода, що пройшла нагрівання (точка відбору після котла), містить концентрацію солей твердості (загальна твердість)  $T_2$ .

- Якщо  $T_1 < T_2$  то відбувається відмивання раніше осаджених солей твердості з внутрішньої поверхні апарата;
- Якщо  $T_1 = T_2$  то осадження солей твердості на внутрішній поверхні апарата не відбувається;
- Якщо  $T_1 > T_2$ , то в апараті відбувається осадження солей твердості з води.

Такий підхід дозволяє неперервно слідкувати за станом поверхні нагріву і вживати заходи по зменшенню накипоутворення до досягнення граничного перепаду тиску.

Виконували відбір та аналіз проб води на двох апаратах – деаераторі та котлі, результати наведені на рисунках 7.29 і 7.30, відповідно. Розрахований перепад твердості наведений на малюнку 7.31.

Перепад твердості на нагрівальному обладнанні використовували для оцінки стабілізуючих властивостей реагенту. Так, відсутність перепаду твердості впродовж двох тижнів при даному співвідношенні хімічно очищеної

води та водопровідної води, обробленої реагентом, було підставою для збільшення рівня водопровідної води, обробленої реагентом. Заміщення води виконувалось за програмою, наведеною у таблиці 7.9.

Таблиця 7.9 – Програма підживлення теплової мережі в ході корекційної обробки.

	09.06.20- 18.07.20	20.07.20- 03.08.20	05.07.20- 02.10.20
Хімічно очищена вода, %	50%	30%	0%
Вода, оброблена реагентом, %	50%	70%	100%

Твердість на лінії підживлення зростає пропорційно співвідношенню хімічно очищеної та обробленої реагентом води. Коли співвідношення вод було на рівні 50 % - твердість на лінії підживлення становить 2-3 ммоль/л. Зростання вмісту сирової води, обробленої реагентом, веде до зростання твердості до 3,5-4,5 ммоль/л. Зниження твердості в кінці липня-початку серпня пов'язане із виконанням ремонтних робіт на лінії підживлення. На час ремонту дозуюче обладнання вимикали і в систему подавали 100 % хімічно очищеної води.

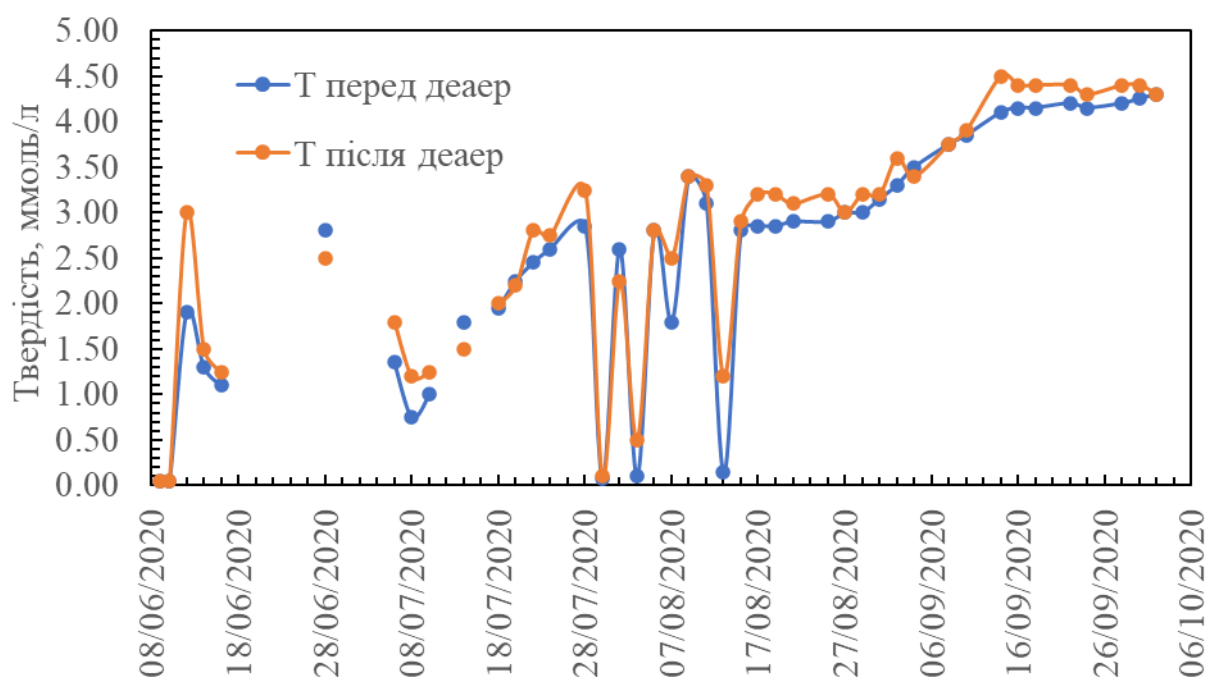


Рисунок 7.29 – Твердість води на лінії підживлення

Твердість води у мережі має тенденцію монотонного зростання. Це пов'язано і тим, що мережа має суттєвий об'єм, а тому заміщення води відбувається поступово. В кінці випробувань значення твердості на лінії підживлення стабілізується на рівні 4,5 ммоль/л – вихідна твердість водопровідної води. Значення твердості в мережі також досягає цього значення.

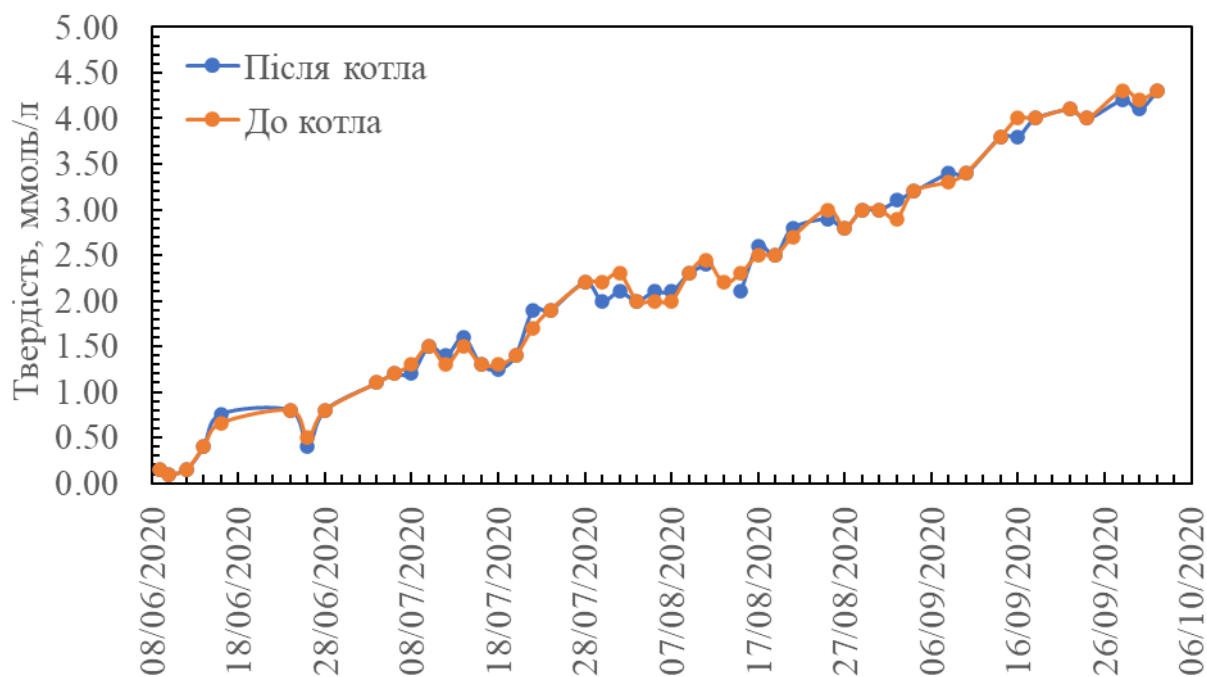


Рисунок 7.30 – Твердість води у мережі.

Зниження твердості на нагрівальному обладнанні практично не фіксується. Впродовж усього терміну випробувань перепад твердості знаходиться на рівні «0», що свідчить про стабілізацію солей твердості у розчиненому вигляді компонентами реагенту. Періодично спостерігається зростання вмісту солей твердості після нагрівального обладнання внаслідок відмивання раніше осаджених осадів. Також зростання показника перепаду твердості відбувається під час зупинки дозувального обладнання, коли система живиться хімічно очищеною водою.

Аналіз перепаду твердості на нагрівальному обладнанні показує, що реагент утримує солі твердості у розчиненому вигляді до концентрації 4,5 ммоль/л, запобігаючи їх осіданню на поверхнях нагріву.



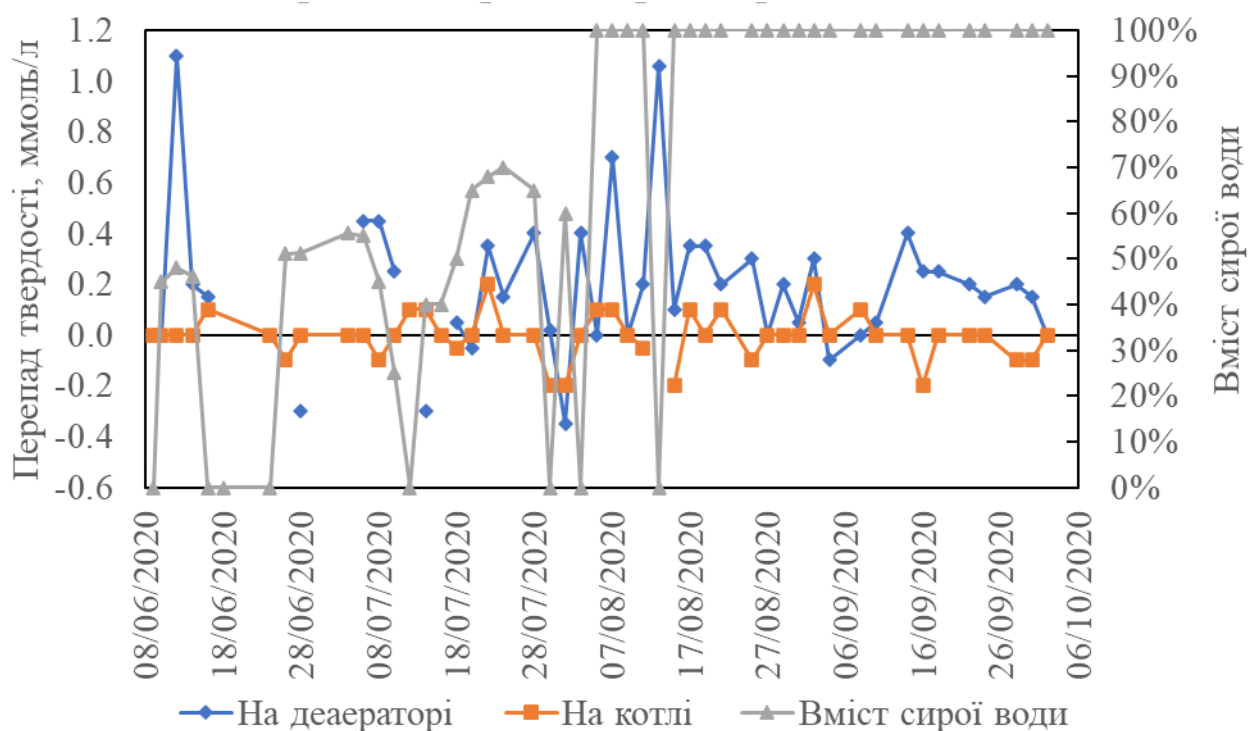


Рисунок 7.31 – Перепад твердості на нагрівальному обладнанні.

Дозування реагенту дозволяє відмовитись від пом'якшення мережної води і система може заповнюватися водою із твердістю 4,5 ммоль/л. Коли в мережі пом'якшена вода, контроль твердості дозволяє виявляти несправні водопідігрівачі систем гарячого водопостачання. Перехід на реагентний спосіб водопідготовки потребує впровадження і нових рішень. Пошук несправних підігрівачів виконувався для попередження потрапляння водопровідної води, що містить кисень та солі твердості, у теплову мережу. При дозуванні реагенту, кисень і солі твердості не є проблемою – оскільки реагент знижує корозію та попереджує осідання накипу. Для контролю ефективності стабілізації солей твердості у воді виконані вирізки екранних труб з котла та проведено їх обстеження хімічною службою. Фото вирізки наведено на рисунку 7.32.

Аналіз вирізки труби виконано лабораторією хімічної служби. В протоколі вказано, що відкладення світло-коричневого кольору, пухкі, напливчасті, бугристі, легко знімаються, на поверхні не значна кількість

окремих точкових виразок. За кількістю відкладень котел до подальшої експлуатації придатний.



Рисунок 7.32 – Фото вирізки труби з котла після випробувань реагентної водопідготовки.

Показник вмісту заліза у трубопроводах підживлення та мережі наведено на рисунках 7.33 та 7.34, відповідно. На початок виконання випробувань вміст заліза в мережі становить 2 мг/л. Із початку дозування реагенту показник заліза поступово зростає і досягає максимального значення 5-5,5 мг/л внаслідок того, що дозування реагенту у мережу призводить до відмивання раніше утворених осадів продуктів корозії. Високий вміст заліза у воді призводить до зниження прозорості води. Так, прозорість знижується до 2-4 см, при нормативному значенні 30 см.

Накопичення заліза в системі відбувається внаслідок того, що реагент розчиняє раніше утворені осади без можливості їх видалення. Однією із властивостей реагенту є розчинення та відмивання багаторічних залізоокисних осадів з внутрішньої поверхні теплових мереж та котельного обладнання. Це веде до понаднормового зростання рівня заліза в тепловій мережі, зниження прозорості.

Для зниження вмісту заліза спочатку було зменшено дозування реагенту (шляхом зменшення дози) в період з 27.08.20 по 18.09.20. В цей період фіксується зниження вмісту заліза з 5 до 4 мг/л.

Позбавитись накопичених у системі дрібнодисперсних сполук заліза можливо виконуючи регулярні продувки котельного обладнання. Режимною

картою котельні не передбачено проведення таких продувок на регулярній основі, що призвело до сильного забруднення води.

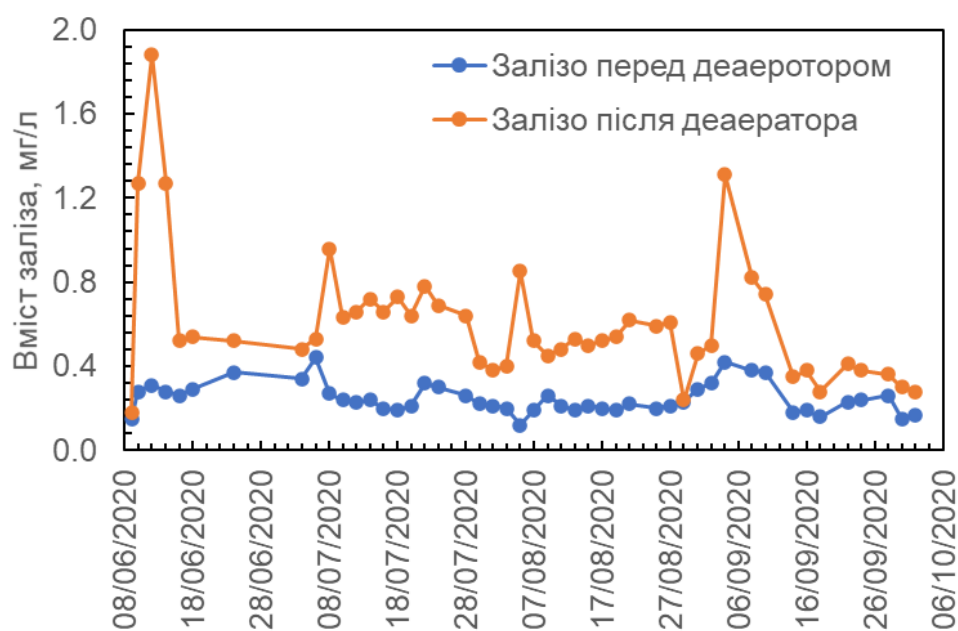


Рисунок 7.33 – Вміст заліза на лінії підживлення.

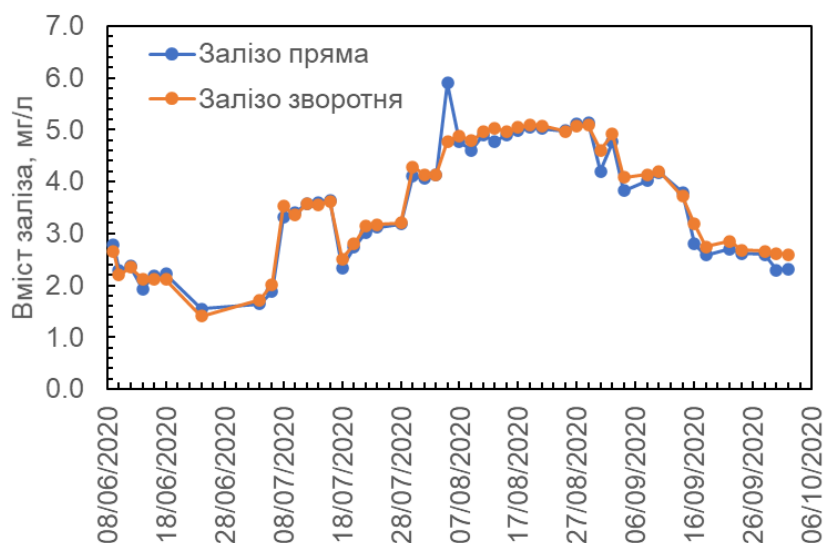


Рисунок 7.34 – Вміст заліза у мережі.

Враховуючи необхідність очищення води теплової мережі від зважених часток заліза, а також для приведення показника прозорості до нормативного було розроблено рекомендації та видано наступні розпорядження:

- на РК «Теремки» в період випробувань організувати виконання продувок котлів не менше одного разу за зміну. Фіксувати фактичні об'єми води, що витрачені на продувку у журналі.
- хімічній службі проводити аналіз прозорості води на виході із дренажного трубопроводу котла до і після промивки із занесенням відповідних показників у журнал хімічного контролю. Для відбору проб спеціально обладнати патрубками дренажні трубопроводи працюючих котлів.
- Проводити щоденний аналіз прозорості мережної води для встановлення впливу на цей показник регулярних продувок.

Починаючи з 11.09.20 було погоджено проведення продувок котлів для скидання осілих продуктів корозії. Виконання продувок дозволило ще знизити вміст заліза з 4 до 3 мг/л. Результати вмісту заліза у воді узгоджуються із аналізом на прозорість (рисунок 7.35).

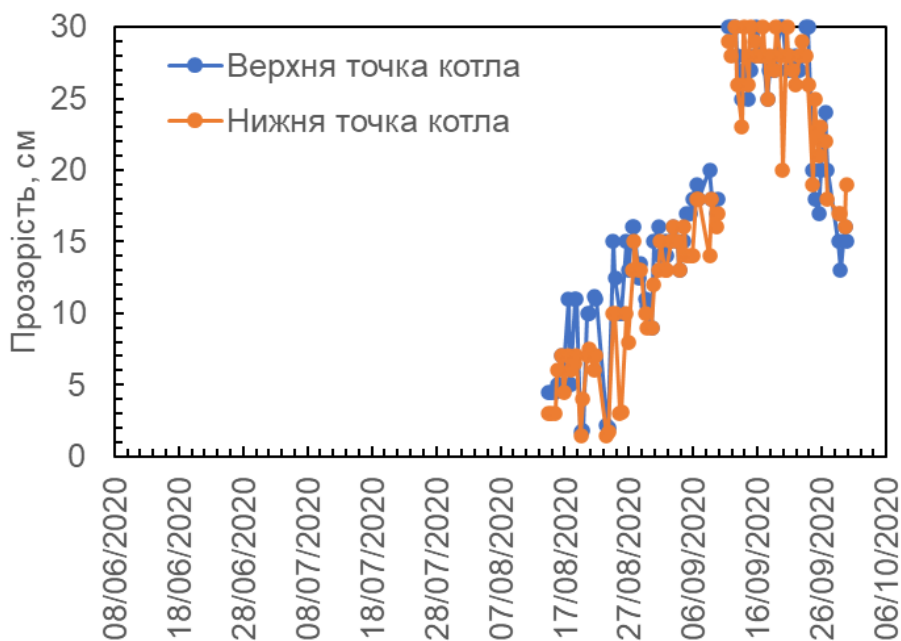


Рисунок 7.35 – Показник прозорості води.

Таким чином, дозування реагенту пов'язане із утворенням шламу, що складається із диспергованих оксидів та гідроксидів заліза. Ці сполуки знаходяться у зваженому стані, знижують якість мережної води. Для їх

видалення потрібно проводити продувки котлів, починаючи разом із початком дозуванням реагенту.

Відмивання системи – це тривалий процес, оскільки в системі міститься значна кількість раніше сформованих осадів продуктів корозії труб та карбонатів. Коли починається дозування реагенту – відбувається поступове розчинення цих осадів. Частково осадки переводяться у повністю розчинний стан, а частково - у дисперсний, коли частинки шламу рухаються з потоком рідини. При цьому зростають показники вмісту заліза у воді, вода стає каламутною, з'являється характерний колір, знижується прозорість. У даному випробуванні показник заліза досягає величини 5 мг/л, а прозорість 3 см. Відмиті осадки не можуть осісти назад, оскільки реагент підтримує їх у розчиненому стані і для їх необхідно видалити із системи. Це можливо шляхом встановлення додаткового обладнання на зворотних лініях – шламовідокремлювачів. Більш простим є виконання регулярних продувок котельного обладнання. При виконанні продувки, частина шламу, що накопичується в трубках котла, видалюється із системи.

Критерієм відмивання системи є нормалізація показників вмісту заліза та прозорості. Коли прозорість води та вміст заліза повертаються на рівень що був до початку відмивання і знаходяться на даному рівні не залежно від дозування реагенту – систему можна вважати очищеною від осадів. Відмивання системи, в залежності від її вихідного стану та прийнятої дози реагенту, може займати від декількох місяців до 1-2 років. Звичайно, на час відмивання системи потрібно залучення додаткових витрат на воду та водопідготовку, залучення додаткових робіт персоналу. Але це не постійний захід, а роботи по переведенню системи на новий спосіб водопідготовки.

Оцінку протикорозійної ефективності реагенту проводили за показниками миттєвої швидкості корозії, визначеної методом поляризаційного опору за допомогою індикатора корозії ІК-4с. Криві зміни швидкості корозії в часі впродовж січня-травня наведено на рисунку 7.36. При

роботі деаератора в ході опалювального сезону швидкість корозії тримається на рівні 0,05 мм/рік.



Рисунок 7.36 – Миттєва швидкість корозії в мережі (лютий-травень 2020).

Після закінчення опалювального сезону, температура теплоносія знижується, що призводить до неповного деаерування води та деякого зростання швидкості корозії на подачі – до 0,1 мм/рік і поступового зростання швидкості корозії на зворотній лінії. Зупинка котельні на гідравлічні випробування призвела до подальшого зростання швидкості корозії.

Швидкість корозії під час дозування реагенту в літній період знаходиться на рівні 0,1-0,15 мм/рік (рисунок 7.37). В серпні швидкість корозії починає зростати. Підвищення швидкості корозії узгоджується в часі із зростанням вмісту заліза у воді. Розчинні сполуки заліза осідають на електродах датчика корозії, що призводить до підвищення значень швидкості корозії. Після того, як було налагоджено виконання продувок котлів, та вміст заліза почав знижуватись, 22.09.20 було замінено електроди датчиків корозії і швидкість корозії почала знижуватись (рисунок 7.38).

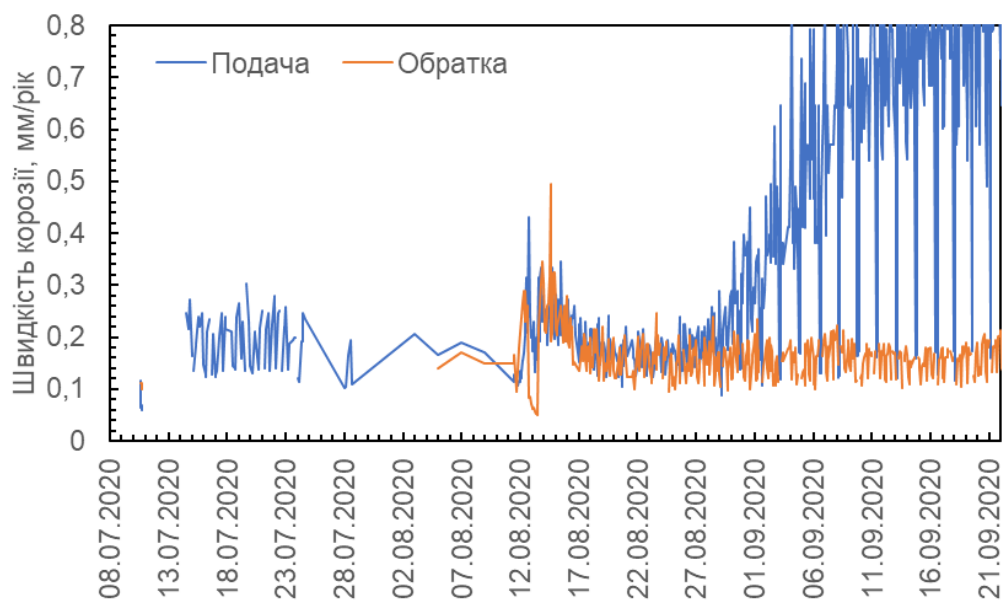


Рисунок 7.37 – Миттєва швидкість корозії в мережі (червень-вересень 2020).

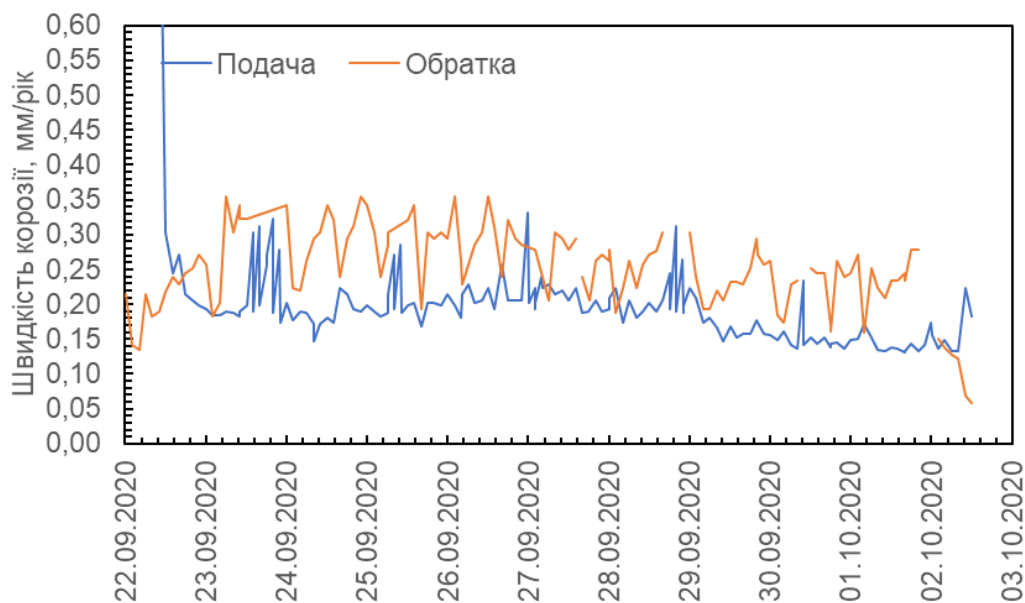


Рисунок 7.38 – Миттєва швидкість корозії в мережі (вересень 2020)

Осадження продуктів корозії, відмитих реагентом, на електродах датчика підтверджується, також, і даними аналізу складу осадів, знятих з поверхні (табл. 7.10). На електродах, що знаходились на лінії подачі, суттєву частку відкладень становлять осади фосфору (реагент «ЛВХ») та кальцію.

Всього за час випробувань виконано 3 заміни електродів датчиків:

1. 09.04.20 – у зв'язку із перенесенням приладу корозійного контролю на інший трубопровід. До цього електроди знаходились у

трубопроводі, вода по якому йшла транзитом. На поверхні осів шар осадів, що впливав на показники.

2. 30.07.20 – у зв'язку із зупинкою котельні на гідравлічні випробування на поверхні електродів сформувався шар відкладень, що впливав на результати.
3. 22.09.20 – у зв'язку із налипанням на поверхні електродів осадів, відмитих реагентом ЛВХ із системи.

Таблиця 7.10 – Елементний склад та вигляд електродів після вилучення з теплової мережі

	Подача, %	Обратка, %
Кремній	0,829	2,55
Фосфор	32,97	0,75
Сірка	1,45	0,57
Кальцій	24,85	-
Марганець	0,25	0,36
Залізо	36,12	94,11
Мідь	3,12	1,28
Цинк	0,41	0,27
		

Швидкість корозії контролювали також на лінії підживлення (рисунок 7.39). В літній період, швидкість корозії після деаератора знаходилась на рівні 0,1 мм/рік і нижче. На відміну від цього, швидкість корозії до деаератора була дуже високою – 0,4-0,6 мм/рік, а іноді навіть 0,9 мм/рік. Така висока швидкість корозії не характерна для міської води Києва, тому було виконано ревізію датчиків корозії. В результаті огляду було встановлено, що на поверхні електродів наявний шар металічної міді (рис. 7.40).



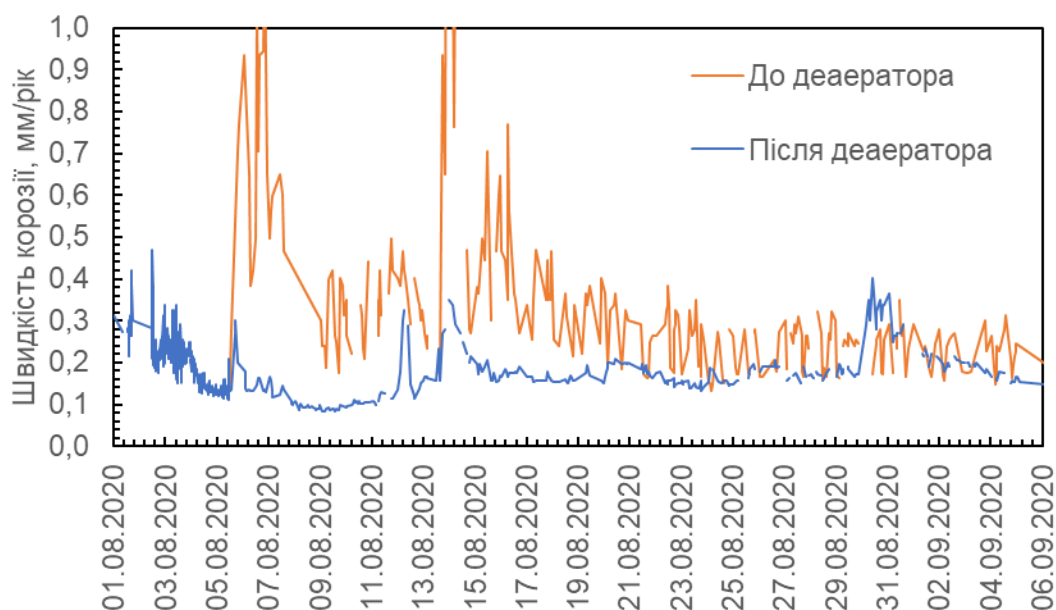


Рисунок 7.39 – Миттєві значення швидкості корозії на лінії підживлення (липень-серпень 2020).



Рисунок 7.40 – Фото електродів датчиків корозії на лінії підживлення, вкритих шаром металічної міді.

Мідь утворюється внаслідок кисневої корозії латунних трубок в системі водопідготовки, оскільки ПХОВ контактують з недеаерованою водою. Також на поверхні трубок наявний шар оксидів міді, що відмиваються з поверхні під дією реагенту. Все це призводить до появи у воді іонів міді. Проведено аналіз на вміст іонів міді у пробах води, відібраних на лінії підживлення. Дані наведено в таблиці 7.11.

З отриманих даних чітко видно, що концентрація міді на лінії водопідготовки зростає більше як у 40 разів. Корозія латунних трубок веде до появи у воді іонів міді, що виступають додатковим корозійним агентом для сталі. За наявності у воді іонів міді на поверхні металу відбувається реакція

контактного обміну. Іони міді відновлюються до металічної міді, і залізо розчиняється. В результаті цього корозія заліза прискорюється і це фіксується на датчику швидкості корозії. Таким чином, високі значення швидкості корозії на датчику, встановленому перед деаератором пояснюються високим вмістом іонів міді у воді.

Таблиця 7.11 – Результати аналізу води на вміст міді в лінії водопідготовки

№	Місце відбору	Концентрація міді, мг/л
1	Точка введення реагенту	0,041
2	Після ПХОВ-3	1,582
3	Після деаератора	1,349

Електроди було очищено від осадів і повернуто в трубопровід. Оскільки реагент ЛВХ має поліметалічні протикорозійні властивості, з часом швидкість корозії латунних трубок знизилась (рисунок 7.41).



Рисунок 7.41 – Миттєві значення швидкості корозії на лінії підживлення.

Після 20.09.20 внаслідок дозування реагенту ЛВХ на лінії підживлення швидкість корозії до деаератора знизалась до значень, які є нижчими, ніж після деаератора – 0,03 мм/рік. Зниження корозії латунних трубок зменшує вміст міді у воді, відповідно швидкість корозії на датчику також знизиться. Це означає, що у воді вже відсутні іони міді, що до цього викликали підвищення швидкості корозії. Зниження швидкості корозії до деаератора до значень, нижчих, ніж після деаератора, свідчить про те, що протикорозійна ефективність реагенту за ефективністю не поступається ефективності деаерування води для зниження швидкості корозії.

Реагентний спосіб водопідготовки разом в сукупності з приладами неперервного корозійного контролю – це новий комплексний підхід до експлуатації теплових мереж. Реагентний підхід до водопідготовки впливає на велику кількість параметрів, деякі з яких складно обрахувати за час проведення випробувань, а деякі потребують аналізу масиву даних за тривалий період експлуатації котельної. Ефект від реагентного способу водопідготовки полягає у наступному:

1. Корозійний контроль в режимі реального часу дозволяє скоротити тривалість отримання даних щодо швидкості корозії з 1 року до 1 хвилини. Відповідно, є можливість оперативно вжити заходів для зниження швидкості корозії шляхом зміни дози реагенту, тощо. Економія витрат на заміну трубопроводів за рахунок своєчасного виявлення високої швидкості корозії.
2. Систематичний корозійний моніторинг дозволяє планувати ремонтні роботи, що знижує ризик аварійних ситуацій і позапланових зупинок теплової мережі. Економія за рахунок попередження аварійних ремонтних робіт
3. Реагент дозволяє знизити швидкість корозії по всій мережі, а не лише на лінії підживлення (як у випадку деаерування). Таким чином, у разі потрапляння кисню у мережу через несправні водопідігрівачі систем гарячого водопостачання збільшення швидкості корозії не відбувається, оскільки захисна плівка сформована на всій внутрішній поверхні трубопроводів

теплової мережі. Економія за рахунок збереження металу трубопроводів за рахунок зниження швидкості корозії по всій мережі.

4. Окрім попередження осадження накипу на поверхнях нагріву відбувається відмивання раніше утворених осадів. Таким чином, збільшується коефіцієнт теплопередачі та коефіцієнт корисної дії котла. Економія за рахунок зниження споживання газу.

5. Економія на водопідготовці. За рахунок того, що можна не проводити пом'якшення води, не потрібно виконувати ремонт іонообмінних фільтрів, заміну іонообмінних смол, їх регенерацію, вартість водопідготовки скорочується. Для прикладу наведено порівняльний розрахунок вартості підготовки 1 м<sup>3</sup> теплоносія для РК «Теремки».

№		Традиційна водопідготовка, грн.	Реагентна водопідготовка, грн.
1	Вартість вихідної води	19,7	
1.2	<i>Тариф на вихідну воду</i>	<i>17,59</i>	<i>17,59</i>
5	Вартість витрат тепла	1,46	
6	Вартість витрат електроенергії на водопідготовку	3,39	0,5
7	Витрати на заробітну платну	23,93 (5 осіб)	23,93 (5 осіб)
8	Відрахування на заробітну платну	5,26 (5 осіб)	5,26 (5 осіб)
13	Загальновиробничі витрати	0,16	0,16
3.1	Сіль технічна (витрата 0,8 кг/м <sup>3</sup> )	0,7	
3.2	КУ-2-8	1,95	
	Амортизація іонообмінних фільтрів	1,97	
	Амортизація наноса-дозатора		0,07
	Засіб протинакипний протикорозійний (при дозуванні 25 г/м <sup>3</sup> )		3,12
	<b>Всього</b>	<b>58,53</b>	<b>50,63</b>

Розрахунки підтверджуються даними калькуляції собівартості води, затвердженими наказами по підприємству.

Таким чином, економічний ефект лише на вартості водопідготовки на РК «Теремки» становить 7,9 грн/м<sup>3</sup> або:

$$E = (58,53 - 50,63) / 58,63 \cdot 100 \% = 13,5 \%$$

Річна економія коштів при споживанні 35 800 м<sup>3</sup> води – майже 300 тис. грн.

### **7.5 Підвищення ефективності роботи пластинчатих теплообмінників за використання ультразвукової вібрації**

Як вже зазначалося раніше, пластинчаті теплообмінники є основним типом теплообмінного обладнання, що зараз встановлюється при будівництві нових та реконструкції існуючих теплових пунктів житлових будинків. Теплообмінні пластини таких апаратів виготовляють із легованих марок сталей (AISI 304, AISI 316). 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 накипоутворення 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 накипоутворення. З огляду на це, було проведено дослідження впливу ультразвукової вібрації на локальну корозію та осадження карбонатних осадів на поверхні сталі AISI 304 в умовах теплообміну.

Дослідження протикорозійної ефективності ультразвукової вібрації проводили за відомим методом потенціодинамічної поляризації. В свою чергу,

вплив ультразвуку на накипоутворення досліджували на лабораторному стенді, який моделював роботу системи теплообміну.

Потенціодинамічні криві сталі AISI 304 наведені на рис. 7.42. За анодної поляризації появу струму не спостерігаємо до потенціалу 0,2 В/ХСЕ. В діапазоні 0,2...0,24 В/ХСЕ вже з'являються характерні стрибки струму, які свідчать про початок активації і, починаючи з потенціалу 0,25 В/ХСЕ, струм швидко зростає внаслідок пробією пасивної плівки. За досягнення струму 70 мкА напрямом поляризації було змінено на катодний, але струм далі зростав і досяг максимального значення  $\sim 200$  мкА. Нерівномірність струму в часі є результатом динамічної активації та пасивації пітингів. Починаючи із потенціалу 0,1 В/ХСЕ зворотного ходу кривої, струм знижується і сталь повністю пасивується за потенціалу  $\sim 0$  В/ХСЕ.

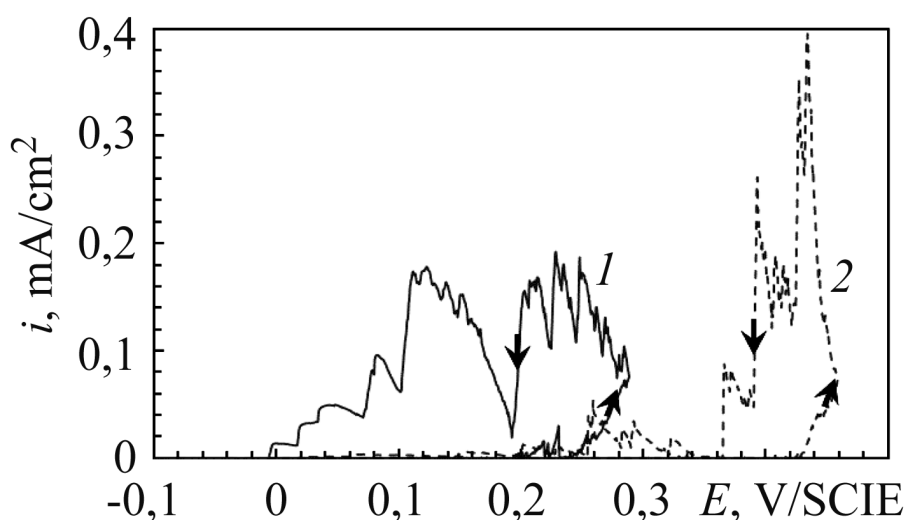


Рисунок 7.42 – Потенціодинамічні криві сталі AISI 304 в 3,5% NaCl без (1) та за ультразвукової вібрації (2). Швидкість розгортки потенціалу 0,2 мВ/с. Температура 25°C. Параметри ультразвуку: частота 27 кГц, потужність 9 Вт.

Зовсім інший вигляд має потенціодинамічна крива за ультразвукової вібрації. Під час анодної поляризації струм не спостерігаємо аж до потенціалу 0,42 В/ХСЕ, тобто діапазон пасивності за вібрації збільшується на 0,22 В. Після активації за потенціалу 0,42 В/ХСЕ анодний струм починає зростати. Коли він досягав 70 мкА, напрямом поляризації було змінено. За поляризації у

катодному напрямку спостерігаємо тенденцію до швидкого зниження струму. Так, анодний струм зменшується практично до нуля вже за потенціалу 0,36 В/ХСЕ, але в подальшому спостерігаємо коливання анодного струму, що не перевищують 40 мкА. Повне зниження анодного струму відбувається за потенціалу 0,2 В/ХСЕ там, де без ультразвуку відбувалася активація.

Наступну серію дослідів здійснювали для встановлення значення анодного струму за ультразвукової вібрації та без. Зразок поляризували анодно зі швидкістю розгортки 0,2 мВ/с до потенціалу 0,4 В/ХСЕ, після чого поляризацію припиняли, реєструючи зміну струму в часі. Аналогічно експериментували за ультразвукової вібрації зразка (рис. 7.43).

Анодна поляризація сталі AISI 304 до потенціалу 0,4 В/ХСЕ призводить до появи анодного струму силою 20 мкА. За тривалішої витримки за потенціалу 0,4 В/ХСЕ струм зростає до 60 мкА, а потім і 80 мкА. Водночас за поляризації зразка під час ультразвукової вібрації сталий анодний струм не встановлюється. Навпаки, спостерігаємо значні осциляції струму, але активації сталі не відбувається.

Розглянувши анодну поведінку сталі як за ультразвукової вібрації, так і без неї, можна стверджувати, що вона є ефективною для підвищення стійкості сталі AISI 304 до пітингової корозії. Потенціал активації зміщується на 0,22 В у анодний бік, анодний струм не встановлюється за накладання потенціалу 0,4 В/ХСЕ. Згідно зі сучасними уявленнями про механізм пітингової корозії, після активації поверхні іонами  $Cl^-$  у місці пробою пасивної плівки формується шар продуктів корозії, який є бар'єром між внутрішньою областю пітингу та навколишнім середовищем. Під шаром продуктів корозії внаслідок гідролізу іонів заліза рН суттєво знижується і виникає корозія з водневою деполаризацією. Коли шар продуктів корозії знаходиться на поверхні достатній час, утворюється стабільний пітинг, який призводить до наскрізного руйнування пластини теплообмінника.

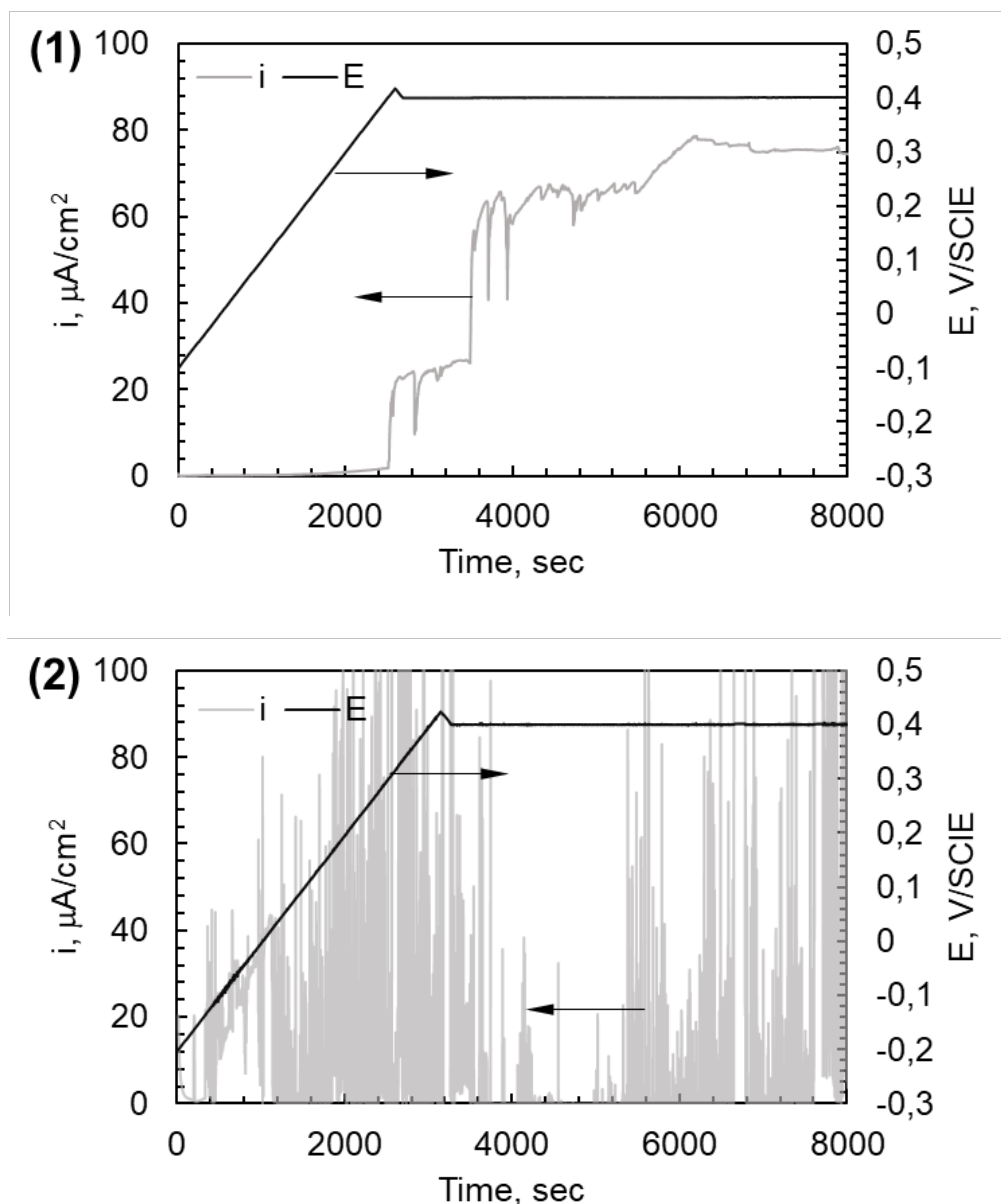


Рисунок 7.43 – Потенціостатична витримка сталі AISI 304 в 3,5% NaCl без (1) та за ультразвукової вібрації (2): 1 – E, 2 – i. Температура 25°C. Параметри ультразвуку: частота 27 кГц, потужність 9 Вт.

Ультразвук є відомим засобом очищення різних типів поверхонь від забруднень, які тримаються на поверхні силами адгезії. Ударні коливання за малої амплітуди надають значного прискорення поверхні. Зі зміною напрямку руху частинки бруду, які рухаються за інерцією, відриваються, оскільки сила інерції переважає силу адгезії. Те саме відбувається і за ультразвукової вібрації поверхні сталі в умовах пітингу. Активація поверхні призводить до утворення



продуктів корозії. Коливання поверхні суттєво послаблюють адгезію шару продуктів корозії і спричиняють їх відшарування. Метастабільний пітинг, не закритий шаром продуктів корозії, швидко репасивується. Цьому сприяє інтенсивний рух рідини у приповерхневому шарі. Пробої пасивної плівки супроводжуються зростанням анодного струму, водночас репасивація пітингів призводить до його зниження. Тому на залежностях струму від часу спостерігаємо значні його осциляції.

Також слід зазначити, що продукти корозії відриваються лише за досягнення певної маси. Це відбувається під дією сил інерції, які мають бути більші за сили адгезії. За сталої амплітуди коливань сила інерції пропорційна масі осаду, тому, коли маса продуктів корозії мала, вони залишаються на поверхні навіть за вібрації.

У реальному пластинчатому теплообміннику ефективність ультразвукової вібрації для пригнічення пітингової корозії буде залежати від розповсюдження інтенсивності ультразвуку вздовж однієї пластини та поширення коливань на пакет пластин. В цих умовах через затухання на розсіяння коливальної енергії різні ділянки пластин будуть піддаватися вібрації різної амплітуди. Тому важливо було експериментально перевірити як змінюється ефективність ультразвукової вібрації для пригнічення пітингової нержавіючої сталі AISI 316 в залежності від прикладеної потужності ультразвуку. В ході дослідження інтенсивність ультразвуку, прикладена до сталеві пластини, коливалась в діапазоні 0,25-1,18 Вт/см<sup>2</sup>.

Досліджуваний зразок сталі площею 4 см<sup>2</sup> поляризували в потенціодинамічному режимі зі швидкістю розгортки потенціалу 0,2 мВ/с до тих пір, поки анодний струм не досягав 75 мкА. Після пробою пасивної плівки і зародження пітингу напрямок поляризації змінювався на протилежний і поляризація продовжувалась в катодному напрямку (рис. 7.44).

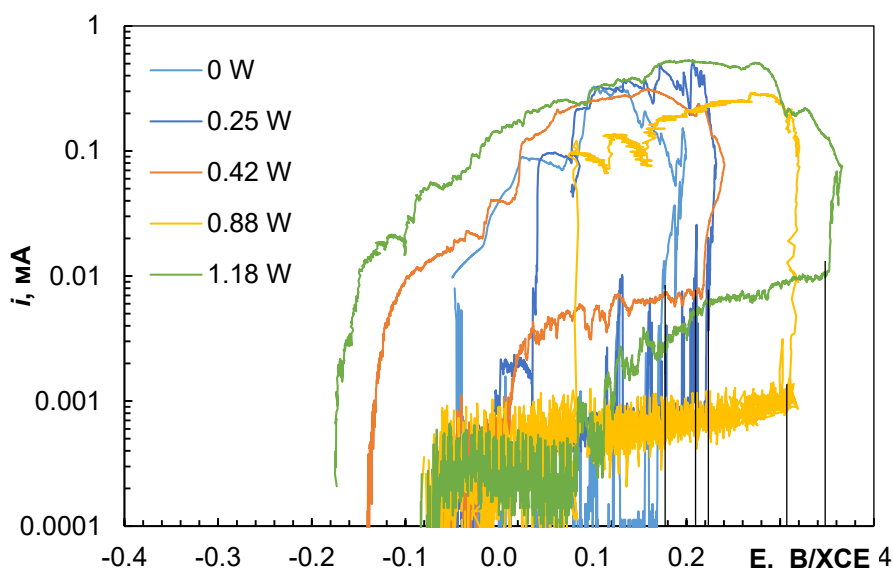


Рисунок 7.44 – Вплив прикладеної потужності ультразвуку на зміщення потенціалу пітингу нержавіючої сталі AISI 316 у 3,5% розчині NaCl.

Потенціодинамічні криві при різних потужностях ультразвуку демонструють подібний хід, анодний струм залишався низьким до досягнення потенціалу пітингу  $E_{pit}$ , потім струм різко збільшувався, що означає пробій пасивної плівки під дією іонів хлориду. Після зміни напрямку поляризації з анодного на катодний поляризація продовжувалась до зниження струму. На зворотному ході кривої визначали значення потенціалу репасивації  $E_{rep}$ .

Встановлено, що інтенсивність ультразвуку в діапазоні 0,25-1,18 Вт/см<sup>2</sup> впливає на значення потенціалу пітингоутворення  $E_{pit}$ . Залежність  $E_{pit}$  від прикладеної інтенсивності ультразвуку показана на рис. 7.45. Чим вище прикладена інтенсивність ультразвуку, тим більше значення  $E_{pit}$  зміщується в анодному напрямку. В середньому, збільшення потенціалу становить 140 мВ на 1 Вт/см<sup>2</sup> прикладеної інтенсивності ультразвуку.

Для пригнічення пітингової корозії інтенсивність ультразвуку повинна підтримуватися на певному значенні, тому доцільно визначити як сильно зменшується інтенсивність ультразвуку в металевій пластині. Як відомо, коли звукові хвилі поширюються крізь тверді речовини, їх інтенсивність зменшується.

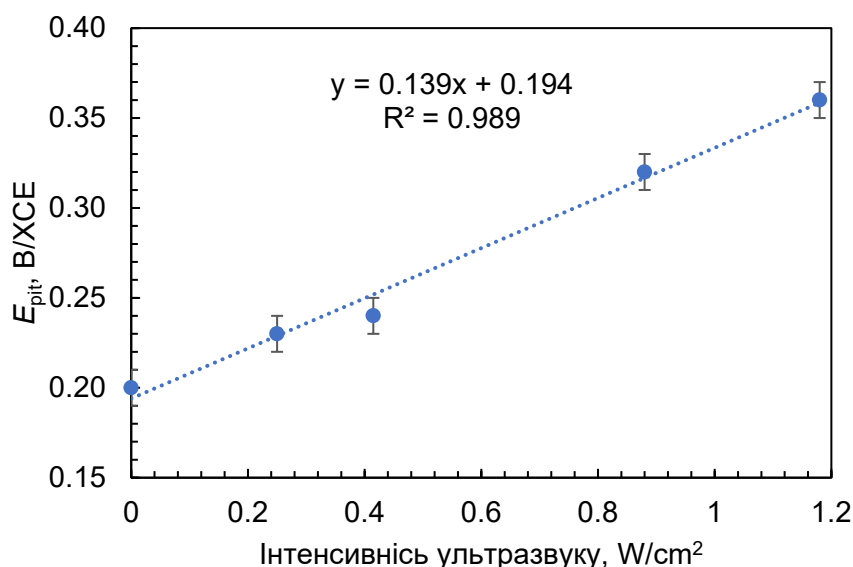


Рисунок 7.45 – Залежність потенціалу пітингу  $E_{pit}$  сталі AISI 316 у розчині 3,5% NaCl від прикладеної інтенсивності ультразвуку.

Для оцінки ефективності звукопоглинання матеріалів використовується коефіцієнт звукопоглинання  $\alpha$ . Це відношення поглиненої енергії до падаючої енергії, що виражається рівнянням (7.4):

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (7.4)$$

де  $I(x)$  – інтенсивність звуку на відстані  $x$  від джерела звуку;  
 $I_0$  – інтенсивність звуку біля джерела.

Значення  $\alpha$  для нержавіючої сталі становить  $2-4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ . Прості розрахунки показують, що інтенсивність ультразвуку зменшиться лише на 0,4 % на відстані 1 м від джерела звуку та на 3,8% на відстані 10 м від джерела звуку. На практиці розміри пластинчастих теплообмінників, що використовуються в промислових та комунальних системах водопостачання, рідко перевищують 4 м у висоту, тому розподіл звуку в них відбуватиметься практично без будь-якого ослаблення і буде ефективно пригнічувати розвиток пітингової корозії.

В наступному дослідженні оцінено протинакипну ефективність ультразвукової вібрації. 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. Через кожні 6 годин роботи ультразвуку визначали коефіцієнт теплопередачі. Результати наведено на рисунку 7.46.

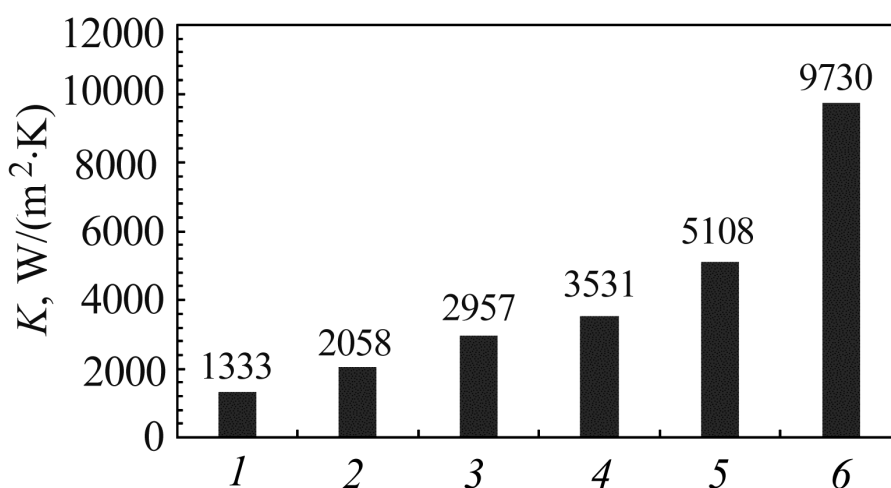


Рисунок 7.46 – Зміна коефіцієнта теплопередачі теплообмінника під час очищення ультразвуком після 150 годин осадження накипу. Параметри ультразвуку: частота 27 кГц, потужність 23 Вт. 1 – 150 годин осадження, 2 – 6 годин очищення ультразвуком, 3 – 12 годин, 4 – 18 годин, 5 – 24 години, 6 – кислотне очищення.

Вилучення осадів ультразвуком досліджували ще з середини минулого століття, і основний механізм цього процесу – втомний злам. 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 від поверхні відколюється. Це тривалий процес, який потребує часу для накопичення достатньої кількості напружень [266].

За 24 години роботи ультразвуку не вдалося досягти повного очищення поверхні від осаду, хоча коефіцієнт теплопередачі збільшився у 3,8 рази. Теплообмінник був повністю очищений 5% розчином ортофосфорної кислоти. В подальших дослідях ультразвук використовували вже під час осадження. На рисунку 7.47 наведено результати визначення коефіцієнта теплопередачі залежно від умов формування накипу. Як бачимо, ультразвукова вібрація теплообмінної поверхні забезпечує надійний захист від накипу за потужності не нижче 17 Вт. Водночас низька потужність коливань ( $< 8$  Вт) не запобігає осадженню накипу. Коефіцієнт теплопередачі знижується так само, як і за відсутності ультразвуку.

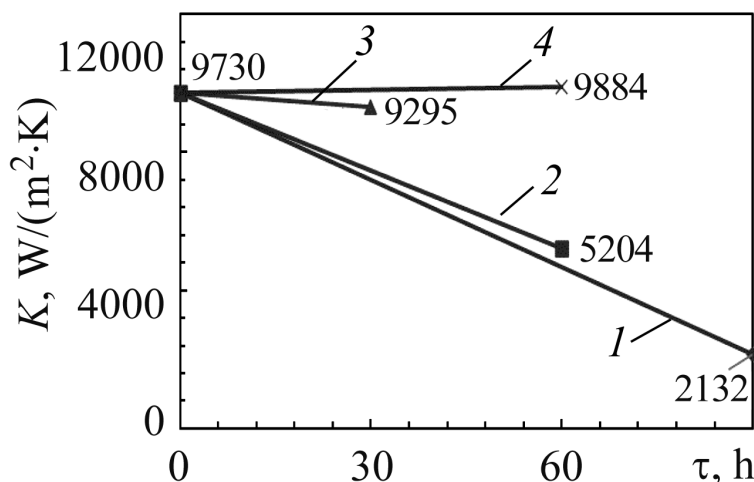


Рисунок 7.47 – Вплив потужності ультразвуку на зміну коефіцієнта теплопередачі під час осадження накипу в пластинчатому теплообміннику:

1 – 0 Вт, 2 – 8,3 Вт, 3 – 17 Вт, 4 – 23 Вт.

Вилучення осадів ультразвуком під час осадження має інший механізм, подібний до очищення поверхні від забруднень. Кристали накипу, які осаджуються 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.

#### **7.6. Захист від внутрішньої корозії систем гарячого водопостачання при застосуванні удосконалених установок магнієвого захисту**

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. Попередні дослідження (розділ 6.4) показали, що у водопровідній воді захисний потенціал не поширюється за межі корпусу установки внаслідок низької провідності корозійного середовища, тому весь захисний ефект від роботи установки полягає у впливі на корозійне середовище та межу поділу метал/корозійне середовище шляхом посилення захисних властивостей природних фазових шарів. Катодного захисту внутрішньої поверхні труб не відбувається. Захисний ефект від роботи установок оцінюється у 2-4 рази, проте ефективність захисту сильно залежить від того, чи правильно було виконано введення установки в експлуатацію, а також правильності її обслуговування.

Досвід експлуатації установок показав, що пряме регулювання струму розчинення магнієвого анода в залежності від витрат води та швидкості потоку ефективніше, ніж встановлення постійного струму розчинення магнієвого анода. Проте відсутність можливості аналізу результатів визначення швидкості корозії та підтримуваних величин струму не дозволяє підвищити ефективність використання установок магнієвого захисту. 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 величини 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.

Схема електронного блока побудована на модульному принципі, що полегшує обслуговування та ремонт. В складі електронного блока 4 модуля:

- центральний процесор;
- модуль визначення швидкості корозії;
- модуль визначення швидкості потоку;
- модуль струму розчинення магнієвого анода.

Електронний блок працює за наступним алгоритмом:

1. Кожні 60 секунд відбувається вимірювання тривалістю 20 секунд.
2. Перед початком вимірювання відбувається перевірка на відповідність часу запису даних в пам'ять приладу. Якщо час запису настав, результати вимірювань заносяться у пам'ять приладу.
3. Відбувається вимірювання швидкості корозії та швидкості потоку. Якщо принаймні один з параметрів: швидкість корозії нижча 0,05 мм/рік або потік відсутній – струм на розчинення магнію не подається. В іншому разі струм розчинення вибирається за меншим з двох показників.
4. Прилад встановлює розраховане значення струму збільшуючи напругу і підтримує їх до початку наступного вимірювання.

Типові криві залежності струму та напруги розчинення магнієвого анода від швидкості корозії, отримані при роботі установки магнієвого захисту за адресою м. Київ, вул. Петра Григоренка 1б, наведені на рисунку 7.48.

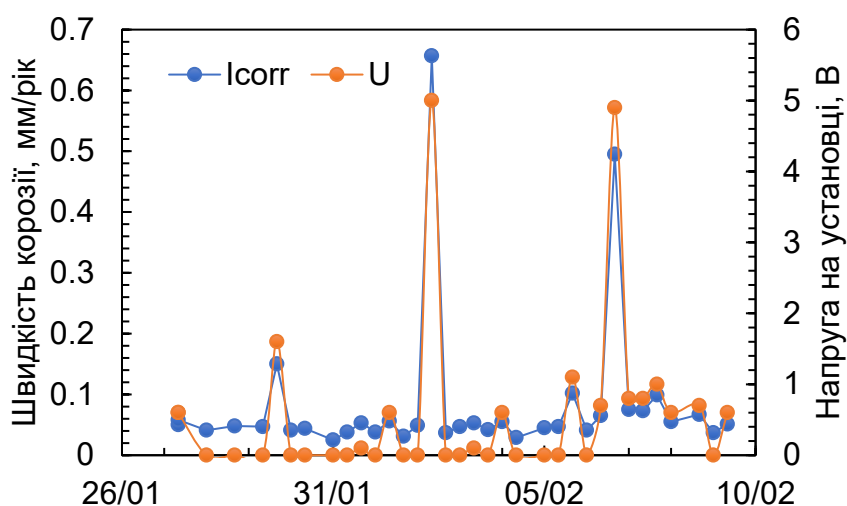


Рисунок 7.48 – Результати роботи електронного блоку установки магнієвого захисту від корозії.

Зовнішній вигляд установки магнієвого захисту останньої модифікації наведено на рисунку 7.49, а основні технічні характеристики у таблиці 6.3.

Таблиця 6.3 – Основні технічні характеристики установок магнієвого захисту

Тип установки	ЩИТ-1Н	ЩИТ-2Н	ЩИТ-4Н
Коефіцієнт захисту від корозії	не менш 4		
Площа поверхні захисту	до 200 м <sup>2</sup>	до 800 м <sup>2</sup>	до 1500 м <sup>2</sup>
Пропускна здатність	до 5 м <sup>3</sup> /год.	до 15 м <sup>3</sup> /год.	до 30 м <sup>3</sup> /год.
Гідравлічний тиск у системі	до 1,6 МПа		
Температура	до 95 °С		
Межі виміру швидкості корозії	від 0,02 до 2,0 мм/рік		
Струм розчинення анода	від 0,05 до 0,5 А	від 0,05 до 1,0 А	від 0,05 до 2,0 А
Матеріал анода	чистий магній марки МГ-90		
Живлення установки	мережа змінного струму напругою 220 В, частотою 50 Гц		
Споживана потужність	не більше 15 Вт	не більше 25 Вт	не більше 40 Вт
Загальна маса установки	30 кг	50 кг	
Реєстрація показань	у внутрішній пам'яті, 2 рази на добу		
Зчитування показань	на SD-карту		
Управління установкою	цифрове, через меню		



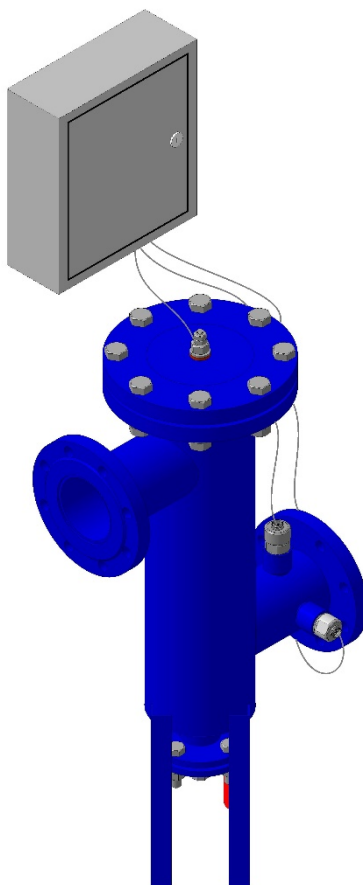


Рисунок 7.49 – Схема установки магнієвого захисту від корозії ЩИТ-2Н.

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 (додаток 1). 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 до розділу 7**

1. В теплових мережах, де традиційно застосовується деаерація води, потрапляння в систему кисню веде до неминучого утворення електрохімічно-активних продуктів корозії на поверхні електродів датчика, що знижує його чутливість та веде до завищення результатів корозійного моніторингу. Для таких систем розроблено датчика швидкості корозії ДК-2 з сальниковим

ущільненням. Даний датчик може бути вилучений із системи за необхідності без зупинки теплової мережі.

2. На основі гальваностатичного методу поляризаційного опору розроблені сучасні мікропроцесорні корозиметри ІК-4п та ІК-4с, діапазон визначення швидкості корозії 0,020-2,000 мм/рік. Портативний індикатор швидкості корозії має можливість ручного введення константи перерахунку швидкості корозії у поляризаційний опір, а також архів для запису результатів вимірювання з прив'язкою до об'єкта, дати та часу вимірювання. Стаціонарний індикатор корозії призначений для виконання неперервного корозійного моніторингу в котельній та працює в комплекті з двома датчиками швидкості корозії. Результати моніторингу зберігаються у внутрішній пам'яті приладу. На базі стаціонарного корозиметра розроблена система керування дозуючим обладнанням на основі показань корозійного моніторингу та проведені її випробування в умовах роботи котельної.

3. Засоби корозійного моніторингу введено до ДБН-В.2.5-39:2008 Теплові мережі як альтернативу до традиційного методу корозійного контролю за зразками-свідками.

4. Стаціонарний індикатор швидкості корозії ІК-4с обладнано модулем дистанційної передачі результатів на основі GSM та розроблено веб-інтерфейс для прийому та обробки результатів корозійного моніторингу. Комплекс обладнання випробувано при виконанні корозійного моніторингу на котельних м. Києва підприємства КП «КИЇВТЕПЛОЕНЕРГО».

5. Проведені промислові випробування застосування реагентної технології водопідготовки засобом «ЛВХ-1.1в» із застосуванням індикаторів швидкості корозії ІК-4с з дистанційною передачею показань. Встановлено, що реагентна водопідготовка дозволяє відмовитись від традиційного пом'якшення води методом  $\text{Na}$ -катіонування та застосовувати для підживлення теплової мережі воду з твердістю 4,5 ммоль/дм<sup>3</sup>. Також методом поляризаційного опору показано, що застосування реагенту дозволяє знизити швидкість корозії на лінії підживлення до деаератора до 0,03 мм/рік, тобто

підживлення теплової мережі такою водою не викличе розвитку корозійних процесів.

6. Перехід на реагентну водопідготовку викликає активне розчинення залізоокисних відкладень за рахунок комплексоутворення з фосфорвмісними сполуками у складі реагенту. Це спричиняє зростання вмісту заліза у воді, знижується показник прозорості. Для ефективного застосування реагентного методу водопідготовки впродовж першого року слід проводити регулярні продувки котлів для скиду відмитих осадів у каналізацію.

7. Застосування ультразвукової вібрації потужністю не нижче  $1,2 \text{ Вт/см}^2$  дає змогу попередити накипоутворення. Видалення накипу відбувається внаслідок зниження адгезії його кристалів до вібруючої поверхні. Встановлено, що комплексна дія ультразвуку та антискалантів може оптимізувати утворення та підтримання фазового мікрочару накипу з протикорозійними властивостями і не погіршуватиме теплопередачу у теплообмінному обладнанні.

8. 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.

9. Удосконалено електронний блок установок магнієвого захисту від корозії типу ЩИТ. Введено функцію архівування результатів роботи установки для аналізу ефективності захисту в часі та коригування захисного струму в залежності від фактичних результатів роботи. Установки магнієвого захисту від корозії введено в ДБН В.2.5-39:2008.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В роботі вирішення науково-технічна проблема надійної та ефективної експлуатації систем господарсько-питного водопостачання та комунального теплопостачання житлово-комунальної інфраструктури за рахунок зниження корозійного руйнування трубопроводів та зниження 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  $1,2 \text{ Вт/см}^2$  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 кислотне середовище в пітингу нейтралізується. Залежність між інтенсивністю ультразвуку та зсувом потенціалу пітингу має лінійний 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 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 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 10-15 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Інженерне обладнання населених місць: Підручник / М. О. Шульга, І. Л. Деркач, О. О. Алексахін. – Харків: ХНАМГ, 2007. – 259 с.
2. Клімов А. О. Конспект лекцій з дисципліни «Експлуатація інженерних мереж» / А. О. Клімов, І. Л. Деркач, Д. О. Ковальов. — Харків: ХНАМГ, 2012. — 180 с.
3. Теплогазопостачання та вентиляція : навч. посіб. / О. Т. Возняк, О. О. Савченко, Х. В. Миронюк та ін. ; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т "Львів. політехніка". – Л. : Вид-во Львів. політехніки, 2013. – 276 с. : іл. – Бібліогр. в кінці розділів. – ISBN 978-617-607-436-6
4. Про рішення Ради національної безпеки і оборони України від 11 серпня 2021 року «Про Стратегію економічної безпеки України на період до 2025 року»: указ Президента України від 11 серпня 2021 р №347/2021 [Електронний ресурс] // Президент України – Режим доступу до ресурсу: <https://www.president.gov.ua/documents/3472021-39613>.
5. Труби сталеві водогазопровідні. Технічні умови: ДСТУ 8936:2019 – ДСТУ 8936:2019. – [Чинний від 01.01.2019]. – ДП «УкрНДНЦ», 2019. – 14 с. – (Національний стандарт України).
6. Сталь вуглецева звичайної якості: ДСТУ 2651:2005 – ДСТУ 2651:2005. – [Чинний від 01.09.2006]. – К. : Держспоживстандарт України, 2006. – 27 с. – (Національний стандарт України).
7. Прокат сортовий, каліброваним зі спеціальним обробленням поверхні з вуглецевої якісної конструкційної сталі. Загальні технічні умови: ДСТУ 7809:2015 – ДСТУ 7809:2015. – [Чинний від 01.04.2016]. – ДП «УкрНДНЦ», 2015. – 12 с. – (Національний стандарт України).
8. Акользин П.А. Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования / Акользин П.А. – М.: Энергоиздат, 1982. – 304 с.

9. Зонов В.Д. Довідник по експлуатації теплових мереж та тепловикористовуючого обладнання / В.Д. Зонов, Г.О. Колесніков – К: Мінтранс, 2007 – 83 с.
10. Eddy N. O. Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges / Eddy., 2011. – 87 с..
11. Tamura H. The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel / Tamura. // Corros. Sci. – 2008. – №50. – С. 1872–1883.
12. McNeill L. S. Iron pipe corrosion in distribution systems / L. S. McNeill, M. Edwards. // J. Am. Water Works Assoc. – 2001. – №93. – С. 88–100.
13. Lin J. Study of corrosion material accumulated on the inner wall of steel water pipe / J. Lin, M. Ellaway, R. Adrien. // Corros. Sci. – 2001. – №43. – С. 2065–2081.
14. Physico-chemical characteristics of corrosion scales in old iron pipes / [P. Sarin, V. L. Snoeyink, J. Bebee та ін.]. // Water Research. – 2001. – №35. – С. 2961–2969.
15. Langelier W. F. The analytical control of anti-corrosion water treatment / Langelier. // J. Am. Water Works Assoc. – 1936. – №28. – С. 1500–1521.
16. Ryznar J. W. A new index for determining amount of calcium carbonate scale formed by a water / Ryznar. // J. Am. Water Works Assoc. – 1944. – №36. – С. 472–483.
17. Elbeik S. The formation of calcareous deposits during the corrosion of mild steel in sea water / S. Elbeik, A. Tseung, A. Mackay. // Corros. Sci. – 1986. – №26. – С. 669-680.
18. Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques—I. Deposit of  $\text{CaCO}_3$  without  $\text{Mg(OH)}_2$  / [C. Deslouis, D. Festy, O. Gil та ін.]. // Electrochimica Acta. – 1998. – №43. – С. 1891-1901.
19. Somerscales E.F. Fundamentals of corrosion fouling / Somerscales. // Exp. Therm. Fluid Sci. – 1997. – №14. – С. 335–355.
20. Electrodeposition of a calcareous layer: Effects of green inhibitors / [A. Martinod, A. Neville, M. Euvrad та ін.]. // Chemical Engineering Science. – 2009. – №64. – С. 2413-21.



21. Тарасюк, В.М. Эксплуатация котлов / В.М. Тарасюк. – Киев: Основа, 2000. – 127 с.
22. Anastasios J. Scale formation in tubular heat exchangers – research priorities / J. Anastasios, S. Karabelas. // J. Therm. Sci. – 2002. – № 41. – С. 682-692.
23. Ушаков Г.В. Химизм и условия выделения накипи из воды в тепловых сетях / Ушаков. // Химическая технология. – 2004. - № 13. – С. 109-112.
24. Суворін О.В. Оцінка та прогнозування корозійно-накипних властивостей промислових і природних вод / О.В. Суворін, В.І. Мохонько, С.О. Рисухіна. // Вісник ХНАДУ. – 2010. – № 16. – С. 81-84.
25. Балабан-Ирменин Ю.В. Применение термодинамических критериев для оценки накипеобразующей способности воды в сетевых подогревателях / Ю.В. Балабан-Ирменин, С.Е. Бессолицын, А.М. Рубашов. // Теплоэнергетика. – 1996. – № 8. – С.67-71.
26. Nucleation-Growth Process of Scale Electrodeposition / [O. Devos, C. Gabrielli, M. Tlili та ін.]. // J. Electrochem. Soc. – 2003. - №150. – С.494.
27. Sarlak M. Investigation of calcareous deposits formation on copper and 316L stainless steel under cathodic polarization in artificial seawater / M. Sarlak, T. Shahrabi, M. Zamanzad. // Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces. – 2009. – №45. – С. 216–222.
28. Electrochemical treatments for selective growth of different calcium carbonate allotropic forms on carbon steel / [J. Marín-Cruz, E. García-Figueroa, M. Miranda-Hernández та ін.]. // Water Res. – 2004. – №38. – С. 173–183.
29. Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process / [C. Gabrielli, G. Maurin, G. Poindessous та ін.]. // J. Cryst. Growth. – 1999. – №200. – С. 236–250.
30. The Role of Porosity and Surface Morphology of Calcium Carbonate Deposits on the Corrosion Behavior of Unprotected API 5L X52 Rotating Disk Electrodes in Artificial Seawater / [S.M. Hoseinieh, T. Shahrabi, B. Ramezanzadeh та ін.]. // J. Electrochem. Soc. – 2016. – №163. – С. 515–С529.

31. Characterisation of calcareous deposits by electrochemical methods: Role of sulphates, calcium concentration and temperature [C. Barchiche, C. Deslouis, O. Gil та ін.]. // *Electrochim. Acta.* – 2004. – №49. – С. 2833–2839.
32. Role of sulphate ions on the formation of calcareous deposits on steel in artificial seawater; the formation of Green Rust compounds during cathodic protection [C. Barchiche, C. Deslouis, O. Gil та ін.]. // *Electrochim. Acta.* – 2009. – №54. – С. 3580–3588.
33. Wang C. Calcium carbonate inhibition by a phosphonate-terminated poly(maleic-co-sulfonate) polymeric inhibitor / C. Wang, S. Li, T. Li. // *Desalination.* – 2009. – №249. – С. 1–4.
34. Inhibition of  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , and  $\text{CaSO}_4$  precipitation for industrial recycling water / [F. Change, Z. Yuming, L. Guangqing та ін.]. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2011. - №50. – С. 10393–10399
35. Термінологічний словник-довідник з будівництва та архітектури / Р. А. Шмиг, В. М. Боярчук, І. М. Добрянський, В. М. Барабаш ; за заг. ред. Р. А. Шмига. — Львів, 2010. — С. 188;
36. ДБН В.2.5-39:2008. Зовнішні мережі та споруди теплові мережі [Електронний ресурс] // ВАТ "УкрНДІнжпроект". – 2008. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.minregion.gov.ua/wp-content/uploads/2017/12/96.1.-DBN-V.2.5-392008.-Inzhenerne-obladnannya-budinkiv-i.pdf>.
37. ГКД 34.20.507-2003. Правила технічної експлуатації електричних станцій і мереж [Електронний ресурс] // Відкрите акціонерне товариство з пуску, налагодження удосконалення технології та експлуатації електростанцій і мереж «ЛьвівОРГРЕС». – 2003. – Режим доступу до ресурсу: [https://dnaop.com/html/40913/doc-%D0%93%D0%9A%D0%94\\_34.20.507-2003](https://dnaop.com/html/40913/doc-%D0%93%D0%9A%D0%94_34.20.507-2003).
38. Правила технічної експлуатації теплових установок і мереж [Електронний ресурс] // Міністерство палива та енергетики України. – 2007. – Режим доступу до ресурсу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0197-07#Text>.

39. Правила устройства и безопасной эксплуатации паровых и водогрейных котлов: ДНАОП 0.00-1.08-94 №51/Гос. Комитет Украины по надзору за охраной труда. – Х.: Форт, 2002. – 184 с.
40. Загальна хімічна технологія: Підручник / В. Т. Яворський, Т. В. Перекупко, З. О. Знак, Л. В. Савчук. – Львів: Видавництво Національного університету “Львівська політехніка”, 2005. – 552 с.
41. Експлуатація теплоенергетичних установок і систем : підручник. / Драганов Б. Х., Іщенко В. В., Шеліманова О. В. ; за ред. професора Б.Х. Драганова. – К. : Аграрна освіта, 2009. – 230 с.
42. Оцінка ефективності редокситів, отриманих на основі слабокислого катіоніту DOWEX MAC-3 сполуками заліза / [М. Д. Гомеля, Т. А. Корда, Ю. В. Носачова та ін.]. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – №77. – С. 34–38.
43. Хейфец А. И. Внедрение системы мониторинга состояния технологического оборудования тепловых сетей, опыт и перспектива использования / Хейфец. // Новости Теплоснабжения. – 2008. – №92. – С. 40–
44. Andrade C. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site / C. Andrade, C. Alonso. // Construction and building materials. – 1996. – №10. – С. 315–328.
45. Герасименко Ю. С. Развитие метода поляризационного сопротивления и разработка на его основе коррозионно-измерительной техники : дис. докт. техн. наук : 05.17.03 / Герасименко Ю. С. – Київ, 1981. – 383 с.
46. Wagner C. Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden / C. Wagner, W. Traud. // Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. – 1938. – №44. – С. 391–402.
47. Stern M. Electrochemical polarization: I. A. theoretical analysis of the shape of polarization curves / M. Stern, A. L. Geary. // J. Electrochem. Soc. – 1957. – №104 – С. 56–63.

48. Мансфелд Ф. Определение тока коррозии методом поляризационного сопротивления / Мансфелд. // Достижения науки о коррозии и технологии защиты от нее / Под ред. М. Фонтана, Р. Стэйл. – М.: Металлургия, 1980. – №6. – С. 259–265.
49. Антропов Л. И. Определение скорости коррозии и эффективности ингибиторов методом поляризационного сопротивления / Л. И. Антропов, М. А. Герасименко, Ю. С. Герасименко. // Защита металлов. – 1966. – №2. – С. 115–121.
50. Герасименко Ю. С. Нелинейность поляризационной кривой и точность определения поляризационного сопротивления / Герасименко. // Защита металлов. – 1979. – № 15. – С. 673–677.
51. Герасименко Ю. С. Учет структуры двойного электрического слоя в методе поляризационного сопротивления / Герасименко. // Защита металлов. – 1984. – №20. – С. 898–907.
52. Борискин А. В. Поляризационная емкость корродирующих стальных электродов / А. В. Борискин, Ю. С. Герасименко. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – Спец. вип. № 4. – С. 41–46.
53. Герасименко Ю. С. Измерение скорости коррозии в системах с большой поляризационной емкостью / Ю.С. Герасименко, А. В. Борискин. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2002. – Спец. вип. № 3. – С. 351–354.
54. L. M. Callow L. M Corrosion Monitoring using Polarisation Resistance Measurements: I. Techniques and correlations / L. M. Callow, J. A. Richardson, J. L. Dawson. // British Corrosion Journal. – 2013. – №11. – С. 123–131.
55. Azzetti N. Corrosion rate measurements by polarization resistance on hindered surfaces exhibiting pseudo-capacitance / Azzetti. // J. Appl. Electrochem. – 1976. – №6. – С. 139–146.
56. Ijsseling F. Application of electrochemical methods of corrosion rate determination to systems involving corrosion product layers: P. 1: Linear polarization resistance measurement as an example of a simple method that can be performed with commercially available instruments / Ijsseling. // British Cor. Journal. – 1986. – №21. – С. 95–101.

57. Герасименко Ю. С. Двоступінчатий метод визначення швидкості корозії металів / Ю. С. Герасименко, Г. С. Васильєв // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2009. – №45. – С. 122–126.
58. Васильєв Г. С. Вплив продуктів корозії на вимірювання поляризаційного опору у холодній водогінній воді / Г. С. Васильєв, А. В. Бровченко, Ю.С. Герасименко. // Вісник Східноукраїн. нац. ун-ту ім. Володимира Даля. – 2013. – №202. – С. 201–211.
59. Zou Y. Electrochemical techniques for determining corrosion rate of rusted steel in seawater / Y. Zou, J. Wang, Y. Zheng. // Cor. Sci. – 2011. – №53. – С. 208–216.
60. Electrochemical techniques correlation study of on-line corrosion monitoring probes / [J. Wu, D. Bai, A. Baker та ін.]. // Mater. and Cor. – 2015. – №66. – С. 143–151.
61. Prazak M. The polarization resistance method for corrosion testing / Prazak. // Mater. and Cor. – 1974. – №25. – С. 104–112.
62. Gerasimenko Y. S. Evaluation of the Polarization Capacitance of Low-Carbon Steel in a Neutral Solution Using R 5035 Measuring Device / Y.S. Gerasimenko , N.F. Kuleshova. // Prot. Met. (USSR). – 1988. – №24. – С. 705–708.
63. Da Silva L. Determination of the morphology factor of oxide layers / L. Da Silva, L. De Faria, J.F. Boodts. // Electrochim. Acta. – 2001. – №47. – С. 395–403.
64. Impedance spectroscopic study of a steel electrode in condition of scaling and corrosion: Interphase model / [L. Bousselmi, C. Fiaud, B. Tribollet та ін.]. // Electrochim. Acta. – 1999. – №44. – С. 4357–4363.
65. Feliu V. Corrosion estimates from the transient response to a potential step / V. Feliu, J.A. González, S. Feliu. // Corros. Sci. – 2007. – №49. – С. 3241–3255.
66. Electrochemical reduction of ferric corrosion products and evaluation of galvanic coupling with iron / [V. Lair, H. Antony, L. Legrand та ін.]. // Corros. Sci. – 2006. – №48. – С. 2050–2063.

67. Synthesis and characterization of a nanocomposite of goethite nanorods and reduced graphene oxide for electrochemical capacitors [Q. Shou, J. Cheng, L. Zhang та ін.]. // *J. Solid State Chem.* – 2012. – №185. – С. 191–197.
68. Lou X. Goethite nanorods as anode electrode materials for rechargeable Li-ion batteries / X. Lou, X. Wu, Y. Zhang. // *Electrochem. commun.* – 2009. – №11. – С. 1696–1699.
69. Vasyliiev G. Comparative assessment of corrosion behaviour of mild steels 3, 20 and 08KP in tap water / G. Vasyliiev, A. Brovchenko, Y. Herasymenko. // *Chem. Chem. Technol.* – 2013. – №7. – С. 477–482
70. Hilbert L. R. Monitoring corrosion rates and localised corrosion in low conductivity water / Hilbert. // *Corros. Sci.* – 2006. – №48. – С. 3907–3923
71. Richter S. On-line corrosion monitoring in geothermal district heating systems. I. General corrosion rates / S. Richter, L.R. Hilbert, R.I. Thorarinsdottir. // *Corros. Sci.* – 2006. – №48. – С. 1770–1778.
72. Richter S. On-line corrosion monitoring in geothermal district heating systems. II. Localized corrosion / S. Richter, R.I. Thorarinsdottir, F. Jonsdottir. // *Corros. Sci.* – 2007. – №49. – С. 1907–1917
73. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering* / R. G. Kelly, J. R. Scully, D. W. Shoesmith, and R. G. Buchheit. – N.-Y.: Marcel Dekker, 2003. – 436 с.
74. Поляков С. Г. Применение коррозиометров поляризационного сопротивления в лабораторной и промышленной практике / С. Г. Поляков, Ю.Г. Котлов. // *Физ.-хим. механика материалов.* – 1988. – № 24. – С. 95–97.
75. Чвірук В. П. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ / В. П. Чвірук, С. Г. Поляков, Ю. С. Герасименко. – Київ: Академперіодика, 2007. – 324 с.
76. Jones D. A. Electrochemical measurement of low corrosion rates / D. A. Jones, M. D. Greene. // *Corrosion.* – 1966. – № 22. – С. 198–216.
77. Retractable Linear Polarization Resistance (LPR) Probe [Електронний ресурс]. – Режим доступу до ресурсу:

<http://www.caproco.com/catalog/pdf/Probes-Instruments/Linear-Polarization-Resistance/Low-Pressure-Retractable/Retractable-LPR-2-or-3-Element.pdf>.

78. Cormon Intrusive Measurement Probes [Электронный ресурс]. – Режим доступа до ресурсу: [http://www.teledyneoilandgas.com/\\_document/TDY\\_317\\_IntrusiveMeasure\\_IFS321931\\_RevC\\_1.pdf](http://www.teledyneoilandgas.com/_document/TDY_317_IntrusiveMeasure_IFS321931_RevC_1.pdf)

79. Linear Polarization Resistance Probe Model LP1000 [Электронный ресурс]. – Режим доступа до ресурсу: <http://www.alspi.com/lp1000>.

80. Коррозионно-индикаторная установка типа УК-2 / [Ю. С. Герасименко, Н.Ф. Кулешова, А. В. Борискин та ін. ]. // Водоснабжение и санитарная техника. – 1989. – №11. – С. 23.

81. Балабан-Ирменин Ю. В. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей / Ю. В. Балабан-Ирменин, В. М. Липовских, А. М. Рубашов. – М.: Новости теплоснабжения, 2008. – 288 с.

82. Cormon Data Transmitters and Receivers [Электронный ресурс]. – Режим доступа до ресурсу: [http://www.teledyneoilandgas.com/\\_document/TDY\\_317\\_DataTransmitter\\_IFS344988\\_RevB\\_1](http://www.teledyneoilandgas.com/_document/TDY_317_DataTransmitter_IFS344988_RevB_1).

83. MS1000 Corrosion Meter [Электронный ресурс]. – Режим доступа до ресурсу: <http://www.alspi.com/manuals/ms1000manual.pdf>.

84. Diagnostics of corrosive state of main gas pipelines with module probe technology / [A. V. Popov, V. A. Zhelobetskii, S. V. Vausov та ін. ]. // Russian J. Nondestructive Testing. – 2009. – №45. – С. 806–809.

85. Кошкин Б. В., Оценка коррозионного состояния тепловых сетей / Б. В. Кошкин, В. Н. Щербаков, В. Ю. Васильев. // Новости теплоснабжения. – 2004. – №4. – С. 32–36.

86. Измеритель скорости коррозии Р 5035 / [Л. И. Антропов, В. М. Бабенков, Е. А. Будницкая та ін. ]. // Защита металлов. – 1976. – №12. – С. 234.

87. Коррозионно-индикаторные установки типа УК для нефтяной отрасли / [Ю. С. Герасименко, В. И. Сорокин, Н. Ф. Кулешова та ін. ]. // Научн.-производ. достижения нефтяной отрасли в новых условиях хозяйствования. – 1989. – №2. – С. 16–17.

88. Vasyl'ev H. S. Measurement of polarization resistance with computer logging of results / Vasyl'ev. // *Materials Science*. – 2013. – №48. – P. 694–696.
89. Інгібітори корозії металів для водних систем. Електрохімічний метод визначення захисної здатності: ДСТУ 3895-99 – ДСТУ 3895-99 – [Чинний від 01.01.2001]. – Держстандарт України, 1999. – 12 с. – (Державний стандарт України).
90. Патент 52523 Україна, МПК G01N 27/28. Мікропроцесорний вимірювач поляризаційного опору / Ю. С. Герасименко, Г. С. Васильєв. – u201003235; заявл. 23.03.2010. – Опубл. 25.08.2010, Бюл. № 16.
91. Васильєв Г. С. Система автоматизованого корозійного моніторингу трубопроводів гарячого водопостачання багатоповерхового житлового будинку / Г. С. Васильєв, Р. Ю. Герасименко, Ю. С. Герасименко. // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2014. – Спец. вип. № 10. – С. 487–493.
92. Saremi M. The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water / M. Saremi, C. Dehghanian, M.M. Sabet. // *Corros. Sci.* – 2006. – №48. – С. 1404–1412.
93. Sabet Bokati K. Corrosion inhibition of copper, mild steel and galvanically coupled copper-mild steel in artificial sea water in presence of 1H-benzotriazole, sodium molybdate and sodium phosphate / K. Sabet Bokati, C. Dehghanian, S. Yari. // *Corros. Sci.* – 2017. – №126. – С. 272–285.
94. Modelling of delay effect of calcium carbonate deposition kinetics on rotating disk electrode in the presence of green inhibitor / [Z. Belarbi, B. Sotta, L. Makhloufi та ін.]. // *Electrochimica Acta*. – 2016. – № 189. – С. 118-127.
95. Mohammadi Z. The use of green *Bistorta Officinalis* extract for effective inhibition of corrosion and scale formation problems in cooling water system / Z. Mohammadi, M. Rahsepar. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – №770. – С. 669–678.
96. State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling. A review article / [M. Chaussemier, E. Pourmohtasham, D. Gelus та ін.]. // *Desalination*. – 2015. – №356. – С. 47-55.



97. Hasson, D. State of the art of friendly “green” scale control inhibitors: a review article / D. Hasson, H. Shemer, A. Sher. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – №50. – C. 7601-7607.
98. Scale formation and control in oil and gas fields: A review / [J. Li, M. Tang, Z. Ye та ін.]. // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2017. – №38. – C. 661-670.
99. Menzri R. Calcium carbonate inhibition by green inhibitors: thiamine and pyridoxine / R. Menzri, S. Ghizellaoui, M Tlili. // *Desalination*. – 2017. – №404. – C. 147-154.
100. Self-assembled monoterpene phenol as vapor phase atmospheric corrosion inhibitor of carbon steel / [V. Vorobyova, O. Chygyrynets', M. Skiba та ін.]. // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* – 2017. – №6. – C. 485–503.
101. Investigation of the efficiency of inhibitors of atmospheric corrosion / [O.E. Chygyrynets', V.I. Vorobyova, G.Y. Galchenko та ін.]. // *Metall. Min. Ind.* – 2012. – №4. – C. 100–106.
102. Chyhyrynets' O.E. Anticorrosion Properties of the Extract of Rapeseed Oil Cake as a Volatile Inhibitor of the Atmospheric Corrosion of Steel / O.E. Chyhyrynets', V.I. Vorob'iova. // *Mater. Sci.* – 2013. – №49. – C. 318–325.
103. Vorob'iova V.I. Mechanism of Formation of the Protective Films on Steel by Volatile Compounds of Rapeseed Cake / V.I. Vorob'iova, O.E. Chyhyrynets, O.I. Vasylykevych. // *Mater. Sci.* – 2015. – №50. – C. 726–735.
104. Chygyrynets E. A study of rape-cake extract as eco-friendly vapor phase corrosion inhibitor / E. Chygyrynets, V. Vorobyova. // *Chem. Chem. Technol.* – 2014. – №8. – C. 235–242.
105. Amino acids and their derivatives as corrosion inhibitors for metals and alloys / [B. El Ibrahimy, A. Jmiai, L. Bazzi та ін.]. // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2017. – №13. – C. 740-771.
106. Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water / [B. Zhang, C. He, C. Wang та ін.]. // *Corrosion Science*. – 2015. – №94. – C. 6-20.

107. *Musa paradisiaca* peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution / [G. Ji, S. Anjum, S. Sundaram та ін.]. // Corros. Sci. – 2015. – №90. – C. 107–117.
108. *Neolamarckia cadamba* alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl media / [P.B. Raja, A.K. Qureshi, A. Abdul Rahim та ін.]. // Corros. Sci. – 2013. – №69. – C. 292–301.
109. Deng S. Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions / S. Deng, X. Li. // Corros. Sci. – 2012. – №55. – C. 407–415.
110. Corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium by orange peel extract and its main antioxidant compounds / [N. M'hiri, D. Veys-Renaux, E. Rocca та ін.]. // Corros. Sci. – 2016. – №102. – C. 55–62.
111. Performance of *Centaurea cyanus* aqueous extract towards corrosion mitigation of carbon steel in saline formation water / [F. El-Taib Heakal, M.A. Deyab, M.M. Osman та ін.]. // Desalination. – 2018. – №425. – C. 111–122.
112. Olive leaf extract as natural corrosion inhibitor for pure copper in 0.5 M NaCl solution: A study by voltammetry around OCP / [C. Rahal, M. Masmoudi, R. Abdelhedi та ін.]. // J. Electroanal. Chem. – 2016. – №769. – C. 53–61.
113. Antiscalant properties of *Spergularia rubra* and *Parietaria officinalis* aqueous solutions / [H. Cheap-Charpentier, D. Gelus, N. Pécoul та ін.]. // Journal of Crystal Growth. – 2016. – №443. – C. 43-49.
114. Investigation of a novel environmentally friendly inhibitor for calcium carbonate scaling in cooling water / [D. E. Abd-El-Khalek, B. A. Abd-El-Nabey, M. A. Abdel-kawi та ін.]. // Desalination and Water Treatment. – 2014. – №57. – C. 2870–2876.
115. A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution [A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, E. Khamis та ін.]. // Desalination. – 2011. – №278. – C. 337–342.
116. Calcium carbonate scale formation in pipes: effect of flow rates, temperature, and malic acid as additives on the mass and morphology of the scale / [S. Muryanto, A. Bayuseno, H. Ma'Mun та ін.]. // Procedia Chemistry. – 2014. – №9. – C. 69–76.

117. Al-Roomi Y. Performance of inhibitors on CaCO<sub>3</sub> scale deposition in stainless steel & copper pipe surface / Y. Al-Roomi, K. Hussain, M. Al-Rifaie. // *Desalination*. – 2015. – №375. – C. 138–148.
118. Study of the inhibition effect of two polymers on calcium carbonate formation by fast controlled precipitation method and quartz crystal microbalance / [D. Peronno, H. Cheap-Charpentier, O. Horner та ін.]. // *Journal of Water Process Engineering*. – 2015. – №7. – C. 11–20.
119. Inhibition of calcium carbonate precipitation by aqueous extract of *Paronychia argentea* [Z. Belarbi, J. Gamby, L. Makhloufi та ін.]. // *Journal of Crystal Growth*. – 2014. – №386. – C. 208-214.
120. Guangqing L. Polyether copolymer as an environmentally friendly scale and corrosion inhibitor in seawater / L. Guangqing, M. Xue, H. Yang. // *Desalination*. – 2017. – №419. – C. 133-140.
121. Synthesis, characterization of polyaspartic acid-glycine adduct and evaluation of their performance as scale and corrosion inhibitor in desalination water plants / [M.A. Migahed, S.M. Rashwan, M.M. Kamel та ін.]. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2016. – №224. – C. 849-858.
122. A natural extract of tobacco rob as scale and corrosion inhibitor in artificial seawater / [H. Wang, M. Gao, Y. Guo та ін.]. // *Desalination*. – 2016. – №398. – C. 198-207.
123. Georgiadis M. C. Dynamic modelling and simulation of plate heat exchangers under milk fouling / M. C. Georgiadis, S. Macchietto // *Chemical Engineering Science*. — 2000. — №55. — C. 1605–1619.
124. Pearce N. Plate exchanger defeats industry conservatism / N. Pearce. // *Europe Power News*. — 2001. — №10. — C. 16–17.
125. Effect of magnetic water treatment on calcium carbonate precipitation: Influence of the pipe material [F. Alimi, M.M. Tlili , M.B. Amor та ін.]. // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2009. – №48. – C. 1327-1332.

126. Gutjar A. Studies of the growth and dissolution kinetics of the  $\text{CaCO}_3$  polymorphs calcite and aragonite/ A. Gutjar // *CrystalGrowth*. – 1996. – №158. – C. 310-315.
127. Crystallization and freezing processes assisted by power ultrasound / [F. Baillon, F. Espitalier, C. Cogné та ін.]. // *Power Ultrason*. – 2015. – C. 845–874.
128. Kevin R. J. *Engineering Crystallography: From Molecule to Crystal to Functional Form* / R. J. Kevin, D. Robert, T. Rui., 2017.
129. Continuous precipitation of calcium carbonate using sonochemical reactor / [S.R. Shirsath, S.H. Sonawane, D.R. Saini та ін.]. // *Ultrason. Sonochem*. – 2015. – №24. – C. 132–139.
130. Seeded calcite sonocrystallization / [L. Boels, R.M. Wagterveld, M.J. Mayer та ін.]. // *J. Cryst. Growth*. – 2010. – №312. – C. 961–966.
131. Visualization of acoustic cavitation effects on suspended calcite crystals / [R.M. Wagterveld, L. Boels, M.J. Mayer та ін.]. // *Ultrason. Sonochem*. – 2011. – №18. – C. 216–225.
132. The Use of the Cavitation Effect in the Mitigation / [D. Heath, B. Širok, M. Hočevar та ін.]. // *J. Mech. Eng*. – 2013. – №59. – C. 203–215.
133. Cavitation erosion of the calcium carbonate deposits / [B. Pečnik, R. Šturm, M. Hočevar та ін.]. // *Int. J. Microstruct. Mater. Prop*. – 2015. – №10. – C. 445-462.
134. Scale deposit removal by means of ultrasonic cavitation / [B. Pečnik, M. Hočevar, B. Širok та ін.]. // *Wear*. – 2016. – №356. – C. 45–52.
135. A study of the anticorrosion properties of carbonate deposits to protect low-carbon steel from the action of tap water / [G.S. Vasyliiev, Y.S. Gerasimenko, S.K. Poznyak та ін.]. // *Russ. J. Appl. Chem*. – 2014. – №87. – C. 450–455.
136. Atobe M. *Electrosynthesis Under Ultrasound and Centrifugal Fields* / M. Atobe // *Encycl. Appl. Electrochem*. / M. Atobe. – New York: Springer New York, 2014. – C. 821–826.
137. Yang G. *Sonoelectrochemical Synthesis and Characterization of Nanomaterials* / G. Yang, J. J. Zhu // *Handb. Ultrason. Sonochemistry* / G. Yang, J. J. Zhu. – Singapore: Springer Singapore, 2016. – C. 295–324.

138. Deen K. M. Failure investigation of heat exchanger plates due to pitting corrosion / [K. M. Deen, M. A. Virk, C. I. Haque та ін.]. // *Engineering Failure Analysis*. — 2010. — №17. — С. 886–893.
139. Коваленко Л. М. Пластинчатые теплообменники для химической и нефтяной промышленности / Л. М. Коваленко. – М: ЦИНТИхиммнефтемаш, 1974.
140. Frankel G.S. Pitting corrosion of metals: a review of the critical factors / Frankel. // *J. Electrochem. Soc.* – 1998. – №145. – С. 2186.
141. Stress corrosion cracking in type.316 plates of a heat exchanger / [S. H. Khodamorad, N. Alinezhad, D. Haghshenas Fatmehsari та ін.]. // *Case Studies in Engineering Failure Analysis*. — 2016. — №5–6. — С. 59–66.
142. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов / И. Л. Розенфельд. – М: Металлургия, 1970. – 221 с.
143. Kolotyrkin J. Pitting corrosion of metals / Kolotyrkin. // *Corrosion*. — 1963. — №6. — С. 33–38.
144. Böhni H. Breakdown of passivity and localized corrosion processes / Böhni. // *Langmuir*. — 1987. — №3. — С. 924–930.
145. Hoar T. P. The relationships between anodic passivity, brightening and pitting / T. P. Hoar, D. C. Mears, G. P. Rothwell // *Corrosion Science*. — 1965. — №5. — С. 279–289.
146. Marcus P. Corrosion mechanisms in theory and practice / P. Marcus. — CRC press, 2012. — С. 705-737.
147. Burstein G.T. The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel / [G.T. Burstein, P.C. Pistorius, S.P. Mattin та ін.]. // *Corros. Sci.* – 1993. – №35. – С. 57–62.
148. Williams D. E. Stochastic models of pitting corrosion of stainless steels: I. Modeling of the initiation and growth of pits at constant potential / D. E. Williams, C. Westcott, M. Fleischmann // *J. Electrochem. Soc.* – 1985. – №132. – С. 1796.
149. Metastable pitting of stainless steel [G. S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler та ін.]. // *Corrosion*. – 1987. – №43. – С. 429-436.

150. Isaacs H. S. The localized breakdown and repair of passive surfaces during pitting / Isaacs. // *Corros. Sci.* – 1989. – №29. – C. 313-323.
151. Pistorius P. C. Metastable pitting corrosion of stainless steel and the transition to stability / P. C. Pistorius, G. T. Burstein // *Philosophical transactions of the royal society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences.* – 1992. – №1662. – C. 531–559.
152. Pistorius P. C. Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate / P. C. Pistorius, G. T. Burstein // *Corros. Sci.* – 1992. – №12. – C. 1885-1897.
153. Revie R. W. Uhlig's corrosion handbook: third edition / R. W. Revie. — 2011. — C. 157-169.
154. Mass transfer and electrochemical kinetic interactions in localized pitting corrosion / [G.T. Gaudet , W.T. Mo, T.A. Hatton та ін.]. / *AIChE journal.* – 1986. – №32. – C. 949-958.
155. Szklarska-Smialowska, Z., B. F. Brown, J. Kruger, and A. K. Agrawal. "Advances in Localized Corrosion, eds." HS Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger, S. Smialowska (Houston TX: NACE, 1978): 41.
156. Beck T. R. Occurrence of salt films during initiation and growth of corrosion pits / T. R. Beck, R. C. Alkire // *J. electrochem. Soc.* – 1979. – №126. – C. 1662.
157. A statistical analysis of the fluctuations of the passive current / [U. Bertocci, M. Koike, S. Leigh та ін.]. / *J. electrochem. Soc.* – 1986. – №133. – C. 1782.
158. Hoar T. P. The corrosion of tin in nearly neutral solutions / Hoar. // *Trans. Faraday Soc.* — 1937. — №33. — C. 1152–1167.
159. Suzuki T. Composition of anolyte within pit anode of austenitic stainless steels in chloride solution / Y. Suzuki, T. Yamabe, M. Kitamura // *Corrosion.* — 1973. — №29. — C. 18-22.
160. Galvele J. R. Transport processes and the mechanism of pitting of metals / Galvele. // *Journal of The Electrochemical Society.* — 1976. — №123. — P. 464.

161. Laycock N. J. Localised dissolution kinetics, salt films and pitting potentials / N. J. Laycock, R. C. Newman // Corrosion Science. — 1997. — №39. — C. 1771–1790.
162. Mankowski J. Studies on accumulation of chloride ions in pits growing during anodic polarization / J. Mankowski, Z. Szklarska-Smialowska // Corrosion Science. — 1975. — №15. — C. 493–501.
163. Loto R. T. Pitting corrosion evaluation and inhibition of stainless steels: a review / Loto. // J. Mater. Environ. Sci. — 2015. — №10. — C. 2750-2762.
164. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels - combining effects of Mn and Mo additions / [A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy та ін.]. // Corrosion Science. — 2008. — №50. — C. 1796–1806.
165. Bardal E. Corrosion and protection / Einar Bardal. – London: Springer London, 2004. – 328 c.
166. Momeni M. Improving pitting corrosion of 304 corrosion steel by electropolishing technique / M. Momeni, M. Esfandiari, M. H. Moayed // Iranian Journal of Materials Science and Engineering. — 2012. — №9. — C. 34–42.
167. Sudesh T. L. Real time pit initiation studies on stainless steels: The effect of sulphide inclusions / T. L. Sudesh, L. Wijesinghe, D. J. Blackwood // Corros. Sci. – 2007. – №49. – C. 1755-1764.
168. Single pit initiation on 316L austenitic stainless steel using scanning electrochemical microscopy / [N. Aouina, F. Balbaud- [Célérier](#), F. Huet та ін.]. // Electrochim. Acta. – 2011. – №56. – C. 8589-8596.
169. Initiation and growth of a single pit on 316L stainless steel: Influence of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{ClO}_4^-$  anions / [N. Aouina, F. Balbaud- [Célérier](#), F. Huet та ін.]. // Electrochimica Acta. – 2013. – №104. – C. 274-281.
170. Aya Chiba, Izumi Muto, Yu Sugawara, Nobuyoshi Hara, Direct Observation of Pit Initiation Process on Type 304 Stainless Steel, Materials Transactions, 55 (2014) 857-860.

171. Pit initiation on sensitized Type 304 stainless steel under applied stress: Correlation of stress, Cr-depletion, and inclusion dissolution / [S. Tokuda, I. Muto, Y. Sugawara та ін.]. // *Corros. Sci.* – 2020. – №167. – 108506.
172. Stewart J. The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless steel: on the role and importance of sulphide inclusions / J. Stewart, D.E. Williams // *Corros. Sci.* – 1992. – №33. – C. 457-474.
173. Inhibition of the pitting corrosion of 304 stainless steel in 0.5M hydrochloric acid solution by heptamolybdate ions / [Y. Ait Albrimi, A. Ait Addi, J. Douch та ін.]. // *Corros. Sci.* – 2015. – №90. – C. 522–528.
174. The effect of dichromate ion on the pitting corrosion of AISI 316 stainless steel Part II: Pit initiation and transition to stability / [M. Naghizadeh, D. Nakhaie, M. Zakeri та ін.]. // *Corros. Sci.* – 2015. – №94. – C. 420–427.
175. The effect of dichromate ion on the pitting corrosion of AISI 316 stainless steel. Part I: Critical pitting temperature / [M. Zakeri, D. Nakhaie, M. Naghizadeh та ін.]. // *Corros. Sci.* – 2015. – №93. – C. 234–241.
176. Pitting corrosion inhibition of 304 stainless steel in NaCl solution by three newly synthesized carboxylic Schiff bases / [M. Talebian, K. Raeissi, M. Atapour та ін.]. // *Corros. Sci.* – 2019. – №160. – 108130.
177. Bourguiba M. Quelques techniques de groupement / M. Bourguiba, A. Rebai. // *Eur. J. Oper. Res.* – 2007. – №50. – C. 2–3.
178. Ilevbare G.O. The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions / G.O. Ilevbare, G.T. Burstein. // *Corros. Sci.* – 2003. – №45. – C. 1545–1569.
179. Ramesh S. Corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous solution by new triazole derivatives / S. Ramesh, S. Rajeswari. // *Electrochimica Acta.* — 2004. — №49. — C. 811–820.
180. Saremi M. The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water / M. Saremi, C. Dehghanian, M. M. Sabet. // *Corrosion Science.* — 2006. — №48. — C. 1404–1412.



181. Ebrahimi N. Critical pitting temperature dependence of 2205 duplex stainless steel on dichromate ion concentration in chloride medium / N. Ebrahimi, M. H. Moayed, A. Davoodi. // *Corrosion Science*. — 2011. — №53. — C. 1278–1287.
182. Critical pitting temperature (CPT) assessment of 2205 duplex stainless steel in 0.1 M NaCl at various molybdate concentrations / [F. Eghbali, M. H. Moayed, A. Davoodi та ін.]. // *Corrosion Science*. — 2011. — №53. — C. 513–522.
183. Alentejano C. R. Localized corrosion inhibition of 304 stainless steel in pure water by oxyanions tungstate and molybdate / C. R. Alentejano, I. V. Aoki, // *Electrochimica Acta*. — 2004. — №49. — C. 2779–2785.
184. Refaey S. A. Inhibition of steel pitting corrosion in hcl by some inorganic anions / Refaey. // *Applied Surface Science*. — 2005. — №240. — C. 396–404.
185. Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors for cold rolling steel in hydrochloric acid solution / [G. Mu, X. Li, Q. Qu та ін.]. // *Corrosion Science*. — 2006. — №48. — C. 445–459.
186. Aveston J. Hydrolysis of molybdenum(VI). ultracentrifugation, acidity measurements, and raman spectra of polymolybdates / J. Aveston, E. W. Anacker, J. S. Johnson // *Inorganic Chemistry*. — 1964. — №3. — C. 735–746.
187. Studies on the adsorption of heptamolybdate ions on AISI 304 stainless steel from acidic HCl solution for corrosion inhibition / [Y. A. Albrimi, A. A. Addi, J. Douch, та ін.]. // *Int. J. Electrochem. Sci*. — 2015. — №90. — C. 522–528.
188. Soluble conducting poly ethoxy aniline as an inhibitor for iron in HCl / [S. Sathiyarayanan, S. K. Dhawan, D. C. Trivedi та ін.]. // *Corrosion Science*. — 1992. — №33. — C. 1831–1841.
189. Filmforming electropolymerization of pyrrole on iron in aqueous oxalic acid / [F. Beck, R. Michaelis, F. Schloten, B. Zinger та ін.]. // *Electrochimica Acta*. — 1994. — №39. — C. 229–234.
190. Electrochemical synthesis and redox behaviour of polypyrrole coatings on copper in salicylate aqueous solution / [A. C. Cascalheira, S. Aeiayach, P. C. Lacaze та ін.]. // *Electrochimica Acta*. — 2003. — №48. — C. 2523–2529.

191. Hermas A. A. Protection of type 430 stainless steel against pitting corrosion by ladder conductive polymer / Hermas. // *Progress in Organic Coatings*. — 2008. — №61. — C. 95–102.
192. Dhanabal T. Pitting corrosion protection of low nickel stainless steel by electropolymerized conducting polymer coating in 0.5 m NaCl solution / T. Dhanabal, G. Amirthaganesan, J. Ravichandran. // *Bulletin of Materials Science*. — 2011. — №34. — C. 563–569.
193. Noltingk B. E. Cavitation produced by ultrasonics / B. E. Noltingk, E. A. Neppiras. // *Proceedings of the Physical Society. Section B*. — 1950. — №63. — C. 674–685.
194. Neppiras E. A. Cavitation produced by ultrasonics: theoretical conditions for the onset of cavitation / E. A. Neppiras, B. E. Noltingk. // *Proceedings of the Physical Society. Section B*. — 1951. — №64. — C. 1032–1038.
195. Neppiras E. A. Acoustic cavitation / Neppiras. // *Physics Reports*. — 1980. — №61. — C. 159–251.
196. Lauterborn W. Experimental investigations of cavitation-bubble collapse in the neighbourhood of a solid boundary / W. Lauterborn, H. Bolle. // *Journal of Fluid Mechanics*. — 1975. — №72. — C. 391–399.
197. Shima A. The collapse of a non-hemispherical bubble attached to a solid wall / A. Shima, K. Nakajima. // *Journal of Fluid Mechanics*. — 1977. — №80. — C. 369–391.
198. Blake J. R. Growth and collapse of a vapour cavity near a free surface / J. R. Blake, D. C. Gibson. // *Journal of Fluid Mechanics*. — 1981. — №111. — C. 123–140.
199. Plesset M. S. Collapse of an initially spherical vapour cavity in the neighbourhood of a solid boundary / M. S. Plesset, R. B. Chapman. // *Journal of Fluid Mechanics*. — 1971. — №47. — C. 283–290.
200. Mitchell T. M. Asymmetric cavitation bubble collapse / T. M. Mitchell, F. G. Hammitt // *Journal of Fluids Engineering*. — 1973. — №95. — C. 29–37.
201. Plesset M. S. On the mechanism of cavitation damage / M. S. Plesset, A. T. Ellis. // *Am. Soc. Mech. Engrs*. — 1955. — №77. — C. 1055.

202. Wang B.C. Influence of ultrasonic cavitation on passive film of stainless steel / B.C. Wang, J. H. Zhu. // *Ultrason. Sonochem.* – 2008. – №15. – C. 239–243.
203. Water irradiation by high-frequency ultrasonic wave: Effects on properties of passive film formed on stainless steel / [O. Lavigne, Y. Takeda, T. Shoji та ін.]. // *Ultrason. Sonochem.* – 2011. – №18. – C. 1287–1294.
204. Whillock G. O. H. Ultrasonically enhanced corrosion of 304l stainless steel I: the effect of temperature and hydrostatic pressure / G. O. H. Whillock, B. F. Harvey // *Ultrasonics Sonochemistry.* — 1997. — Vol. 4, No. 1. — P. 23–31.
205. Whillock G. O. H. Ultrasonically enhanced corrosion of 304l stainless steel II: the effect of frequency, acoustic power and horn to specimen distance / G. O. H. Whillock, B. F. Harvey // *Ultrasonics Sonochemistry.* — 1997. — №4. — C. 33–38.
206. Whillock G. O. H. Preliminary investigation of the ultrasonically enhanced corrosion of stainless steel in the nitric acid/chloride system / G. O. H. Whillock, B. F. Harvey // *Ultrasonics Sonochemistry.* — 1996. — №3. — C. S111–S118.
207. Wang R. Influence of ultrasound on pitting corrosion and crevice corrosion of SUS304 stainless steel in chloride sodium aqueous solution / Wang. // *Corrosion Science.* – 2008. – №50. — C. 325-328.
208. Pitting corrosion behavior of stainless steel in ultrasonic cell / [D. Sun, Y. Jiang, Y. Tang та ін.]. // *Electrochimica Acta.* — 2009. — №54. — C. 1558–1563.
209. Wang R. Influence of input power to vibrator and vibrator-to-specimen distance of ultrasound on pitting corrosion of SUS304 stainless steel in 3.5% chloride sodium aqueous solution / R. Wang, M. Kido. // *Corrosion Science.* — 2009. — №51. — C. 1604–1610.
210. Wang R. Effect of ultrasound on initiation, growth and repassivation behaviours of pitting corrosion of SUS 304 steel in NaCl aqueous solutio / Wang. // *Corros. Eng. Sci. Technol.* – 2016. – №51. – C. 201–210.
211. Wang R. Effect of ultrasonic wave on the growth of corrosion pits on SUS304 stainless steel / R. Wang, K. Nakasa. // *Mater. Trans.* – 2007. – №48. – C. 1017–1022.

212. Luque de Castro M. D. Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization) / M. D. Luque de Castro, F. Priego-Capote // *Ultrasonics Sonochemistry*. — 2007. — №14. — С. 717–724.
213. *Ultrasonic testing of materials* / [W. Grabendörfer, B. W. Zenzinger, J. Krautkrämer та ін.]. — Springer Berlin Heidelberg, 2013.
214. Повышение эффективности работы систем горячего водоснабжения / [Н. Н. Чистяков, М. М. Грудзинский, В. И. Ливчак та ін.]. — М. : Стройиздат. — 1988. — 314 с.
215. ДСТУ 7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості [Електронний ресурс] // Мінекономрозвитку України. — 2014. — Режим доступу до ресурсу: [https://zakon.isu.net.ua/sites/default/files/normdocs/1-10672-dstu\\_voda\\_pytna.pdf](https://zakon.isu.net.ua/sites/default/files/normdocs/1-10672-dstu_voda_pytna.pdf).
216. *Corrosion Control in the Desalination Industry* / [M. Schorr, B. Valdez, J. Osampo та ін.]. // *Desalination, trends and technologies*. — 2010. — №71–86.
217. Reynaud A. 3.02-Corrosion of Cast Irons, in: T. Richardson (Ed.) *Shreir's Corrosion Elsevier Oxford*. — 2010. — С. 1737–1788.
218. Antoun E. N. Unidirectional flushing: A powerful tool / E.N. Antoun, J.E. Dyksen, J.D. Hildebrand. // *J. Am. Water Works Assoc.* — 1999. — №91. — С. 62–71.
219. Water distribution system and diarrheal disease transmission: a case study in Uzbekistan / [J. C. Semenza, L. Roberts, A. Henderson та ін.]. // *Am. J. Tro. Med. Hyg.* — 1998. — №59. — С. 941.
220. Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні [Електронний ресурс] // Міністерством регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України. — 2020. — Режим доступу до ресурсу: <https://www.minregion.gov.ua/wp-content/uploads/2020/12/naczionalna-dopovid-za-2019-rik.pdf>.
221. Patent US4421569A USA Corrosion protection of steel pipes C09D5/08 / M. Dichter, C. Horowitz. — 1983.

222. Lehrman L. Action of Sodium Silicate as a Corrosion Inhibitor in Water Piping / L. Lehrman, H. L. Shuldener. // *Ind. Eng. Chem.* – 1952. – №44. – C. 1765–1769.
223. Marangou V. S. First desalination plant in Cyprus - Product water aggressivity and corrosion control / V. S. Marangou, K. Savvides. // *Desalination.* – 2001. – №138. – C. 251–258.
224. Mankikar T. Y. Comparison of indices for scaling and corrosion tendency of groundwater: Case study of unconfined aquifer from Mahoba District, U.P. State / Mankikar // *Applied Water Science.* – 2021. – №11. – C.94.
225. Müller-Steinhagen H. M. Comparison of indices for the scaling and corrosion tendency of water / H. M. Müller-Steinhagen, C. A. Branch // *The Canadian Journal of Chemical Engineering.* – 1988. – №66. – C. 1005-1007.
226. Langelier W. Chemical equilibria in water treatment / W. Langelier, F. Wilfred. // *Journal American Water Works Association.* – 1946. – C. 169-178.
227. Puckorius P. R. A new practical index for calcium carbonate scale prediction in cooling tower systems / P. R. Puckorius, J. M. Brooke. // *Corrosion.* – 1991. – №47. – C. 280-284.
228. Pipelines corrosion during water supply process / [N. Atanov, P. Gorshkalev, M. Chernosvitov та ін.]. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* – 2018. – №365. – C. 042073.
229. Hoseinieh S.M. Influence of ionic species on scaling and corrosion performance of AISI 316L rotating disk electrodes in artificial seawater / S.M. Hoseinieh, T. Shahrabi // *Desalination.* – 2017. – №409. – C. 32-46.
230. Impact of flow rate on corrosion of cast iron and quality of re-mineralized seawater reverse osmosis (SWRO) membrane product water / [J. Liang, A. Deng, R. Xie та ін.]. // *Desalination.* – 2013. – №322. – C. 76-83.
231. Iron corrosion in drinking water distribution systems—The effect of pH, calcium and hydrogen carbonate / [A. Sander, B. Berghult, A. E. Broo та ін.]. // *Corros. Sci.* – 1996. – №38. – C. 443-455.
232. Hodgkiess T. Complexities in the erosion corrosion of copper-nickel alloys in saline water / T. Hodgkiess, G. Vassiliou // *Desalination.* – 2005. – №183. – C. 235-247.

233. Copson H. R. Effects of velocity on corrosion / Copson. // *Corrosion*. – 1960. – №16. – С. 86-92.
234. Effects of pH and velocity on corrosion of steel water pipes / [R. Eliassen, C. Pereda, A. J. Romeo та ін.]. // *J. Am. Water Works Assoc.* – 1956. – №48. – С. 1005–1018.
235. The differential aeration cell and the corrosion paradox / [Msallamová, P. Novák, M. Kouřil та ін.]. // *Mater. Corros.* – 2015. – №66. – С. 498–503.
236. De Gruyter J. Corrosion due to differential aeration reconsidered / J. De Gruyter, S.F.L. Mertens, E. Temmerman // *J. Electroanal. Chem.* – 2001. – №506. – С. 61–63.
237. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Жук. – Т 1, кн. 2. — М.: Металлургия, 1991 – 462 с.
238. Revie R. W. Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering / Revie. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2008. – 490 с.
239. Chang Y.-C. Mathematical Models for Under-Deposit Corrosion / Y.-C. Chang, R. Woollam, M.E. Orazem. // *J. Electrochem. Soc.* – 2014. – №161. – С. C321–C329.
240. Petersen R. B. Long-term corrosion of cast iron cement lined pipes / R. B. Petersen, R.E. Melchers // *Annu. Conf. Australas. Corros. Assoc.* – 2012. – №2012. – С. 146–157.
241. Melchers R. E. Correlation between soil electrical resistivity, polarisation resistance and corrosion of steel / R. E. Melchers, T. Wells. // *Corros. Eng. Sci. Technol.* – 2018. – №53. – С. 524–530.
242. Miyasaka M. Study on Differential Aeration Cell Corrosion owing to Differential Flow Rate (Analysis by the Boundary Element Method) / M. Miyasaka, K. Kishimoto, S. Aoki // *Zairyo-to-Kankyo.* – 1991. – №40. – С. 401–405.
243. Zhang D. L. An electrode array study of electrochemical inhomogeneity of zinc in zinc/steel couple during galvanic corrosion / D. L. Zhang, W. Wang, Y. Li // *Corros. Sci.* – 2010. – №52. – С. 1277–1284.

244. Mapping the galvanic corrosion of three coupled metal alloys using coupled multielectrode array: Influence of chloride ion concentration / [H. Ju, J.Z. Duan, Y. Yang та ін.]. // *Materials (Basel)*. – 2018. – №11. – С. 634.
245. Jamali S. S. Studying inhomogeneity of organic coatings using wire beam multielectrode and physicomechanical testing / S. S. Jamali, D. J. Mills. // *Corros. Eng. Sci. Technol.* – 2013. – №48. – С. 489–495.
246. Yang L. Coupled multielectrode array systems and sensors for real-time corrosion monitoring – a review / L. Yang, N. Sridhar // *NACE - Int. Corros. Conf. Ser.* – 2006. – С. 066811–0668145.
247. Internal current effects on localized corrosion rate measurements using coupled multielectrode array sensors / [L. Yang, K.T. Chiang, P.K. Shukla та ін.]. // *Corrosion*. – 2010. – №66. – С. 1–12.
248. Application of the multichannel electrode method to monitoring of corrosion of steel in an artificial crevice / [A. Naganuma, K. Fushimi, K. Azumi та ін.]. // *Corros. Sci.* – 2010. – №52. – С. 1179–1186.
249. Varela F. An electrochemical method for measuring localized corrosion under cathodic protection / F. Varela, M.Y.J. Tan, M. Forsyth // *ECS Electrochem. Lett.* – 2015. – №4. – С. C1–C4.
250. Wang K. An array of multielectrodes for locating, visualizing, and quantifying stray current corrosion / K. Wang, F.B. Varela, M.Y. Tan // *Corrosion*. – 2018. – №74. – С. 1093–1101.
251. Xu Y. Probing the initiation and propagation processes of flow accelerated corrosion and erosion corrosion under simulated turbulent flow conditions / Y. Xu, M.Y. Tan // *Corros. Sci.* – 2019. – №151. – С. 163–174.
252. Gurrappa I. Cathodic protection of cooling water systems and selection of appropriate materials / Gurrappa. // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2015. – №166. – С. 256–267.
253. Research progress on the cathodic protection current and potential distribution of the tank bottom plate / [J. Kou, X. Zhang, G. Cui та ін.]. // *Corrosion Reviews*. – 2016. – №34. – С. 277–293.

254. Electrochemical and on-site tests for the application of cathodic protection on the inner surface of seawater pipes / J.-A. Jeong, M. Kim, D.-H. Lee, // *Journal of the Korean Society of Marine Engineering*. – 2019. – №43. – С. 610–617.
255. Internal cathodic protection to study the erosion-corrosion of AISI 1018 carbon steel / [K. McChesney, M. Trask, D. Penner та ін.]. // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2021. – №100. – С. 35-43.
256. Герасименко Ю.С. Застосування установок «ЩИТ-2» для боротьби з корозією в системах гарячого водопостачання / Ю.С. Герасименко, С.І. Смола, А.І. Кушніренко // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2000. – Спец.вип. №1. – С. 577-582.
257. Surface monitoring for pitting evolution into uniform corrosion on Cu-Ni-Zn ternary alloy in alkaline chloride solution: ex-situ LCM and in-situ SECM / [D. Kong, C. Dong, Z. Zheng та ін.]. // *Applied Surface Science*. – 2018. – №440. – С. 245–257.
258. Size matching effect between anion vacancies and halide ions in passive film breakdown on copper / [D. Kong, C. Dong, X. Wei та ін.]. // *Electrochimica Acta*. – 2018. – №292. – С. 817–827.
259. Effects of applied potential on stable pitting of 304 stainless steel / [W. Tian, S. Li, N. Du та ін.]. // *Corrosion Science*. – 2015. – №93. – С. 242–255.
260. Observation by atomic force microscope of corrosion product during pitting corrosion on SUS304 stainless steel / [Q. Zhang, R. Wang, M. Kato та ін.]. // *Scripta Materialia*. – 2005. – №52. – С. 227–230.
261. Ranade M. B. Adhesion and removal of fine particles on surfaces / Ranade. // *Aerosol Science and Technology*. – 1987. – №7. – С. 161–176.
262. Visser J. Particle adhesion and removal: a review / Visser. // *Particulate Science and Technology*. – 1995. – №13. – С. 169–196.
263. Analysis of adhesion forces between particles and wall based on the vibration method / [K. Hein, T. Hucke, M. Stintz та ін.]. // *Particle & Particle Systems Characterization*. – 2002. – №19. – С. 269–276.



264. Evolution of Akaganeite in Rust Layers Formed on Steel Submitted to Wet/Dry Cyclic Tests / [H. Xiao, W. Ye, X. Song та ін.]. // *Materials (Basel)*. – 2017. – №10. – С. 1262.
265. Rémazeilles C. On the formation of  $\beta$ -FeOOH (akaganéite) in chloridecontaining environments / C. Rémazeilles, P. Refait // *Corros Sci*. – 2007. – №49. – С. 844–857.
266. Невструева Е.И. О влиянии ультразвука на процесс накипеобразования / Е.И. Невструева, И.С. Романовский, К. Я. Сергеева // *Инженерно-физический журнал*. – 1973. – №24. – С. 120–125.
267. Boels L. Ultrasonic reactivation of phosphonate poisoned calcite during crystal growth / L. Boels, R.M. Wagterveld, G.J. Witkamp // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2011. – №18. – С. 1225-1231.
268. Bahri S. Gambier extracts as an inhibitor of calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) scale formation / S. Bahri, T. Endaryanto // *Desalination*. – 2011. – №265. – С. 102 – 106.
269. Study of the mechanism of action of the isopropanol extract of rapeseed oil cake on the atmospheric corrosion of copper / [O.E. Chyhyrynets, Y.F. Fateev, V.I. Vorobiova, та ін.]. // *Materials Science*. – 2016. – №51. – С. 644–651.
270. Marshall B.J. Initiation, Propagation and Mitigation of Aluminum and Chlorine Induced Pitting Corrosion / Marshall. // *Virginia Polytechnic Institute and State University: Master of Science*. – 2004.
271. Lattyak R.M. Non-Uniform Copper Corrosion in Potable Water: Theory and Practice / Lattyak // *Virginia Polytechnic Institute and State University: Master of Science*. – 2007.
272. Enhancement of barrier and anticorrosive performance of zinc-rich epoxy coatings using nano-silica/graphene oxide hybrid / [M. Zhang, H. Wang, T. Nie та ін.]. // *Corrosion Reviews*. – 2020. – №38. – С. 497-513.
273. George J. Corrosion study on protected and unprotected underground pipe by manipulating soil conditions / George. // *NACE - International Corrosion Conference Series*. – 2018.

274. Active cathodic protection for HV power cables in undersea application / [D. Lauria, S. Minucci, F. Mottola та ін.]. // Electric Power Systems Research. – 2018. – №163. – С. 590-598.
275. Hong M. S. Optimization of cathodic protection design for preinsulated pipeline in district heating system using computational simulation / M. S. Hong, Y. S. So, J. G. Kim // Materials. – 2019. – №12. – С. 1761.
276. Fengming X.N. Potential distribution on cathodically protected internal surface of pipe / X.N. Fengming, D. Cuihong // Journal of Chinese Society for Corrosion and protection. – 1987. – №7. – С. 249–256.

**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.

*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)

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)

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

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)

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. Vasyly'ev** та ін.]. // Materials Science. – 2020. – №55. – С. 831-839. (Q3, індексується базою даних Scopus)

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)

- 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)
- 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)
- 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.
- 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)
- 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)
- 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)
- 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)

*Патенти:*

- 18) Пат. 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.

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

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 ІХ Міжнародної науково-технічної конференції. Дніпро. – 2019. – Т.1. – С. 101.

29) Потенціодинамічні дослідження базису пітингоустійкості аустенітної сталі AISI 316 при накладанні ультразвукової вібрації / **Г. С. Васильєв**, Н.С. Берегова, Д. В. Мальцева // Збірка тез доповідей учасників ІХ 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 ІХ 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.



ДЕРЖАВНІ БУДІВЕЛЬНІ НОРМИ УКРАЇНИ

---

**ТЕПЛОВІ МЕРЕЖІ**

**ДБН В.2.5-39:2008**

**Зміна № 1**

*Видання офіційне*

Київ  
Міністерство регіонального розвитку, будівництва  
та житлово-комунального господарства України  
2018



Сторінка 1

Сторінок 1

**ТЕПЛОВІ МЕРЕЖІ**

1 РОЗРОБЛЕНО:	ПАТ "УкрНДІнжпроект"
2 РОЗРОБНИКИ:	<b>П. Зембицький</b> (керівник розробки); <b>П. Матічин</b>
3 ЗАТВЕРДЖЕНО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ:	наказ Міністерства України від від 27.12.2017 р. № 341, чинна з 2018-07-01

**ТЕКСТ ЗМІНИ**

**I. П.15.3 розділу 15 "Захист трубопроводів від корозії" викласти в наступній редакції:**

"15.3 Для контролю за внутрішньою корозією на подавальних та зворотних сталевих трубопроводах водяної теплової мережі, на виводах із джерела теплової енергії слід встановлювати систематичний контроль за внутрішньою корозією трубопроводів:

- за індикаторами внутрішньої корозії;
- за допомогою корозиметрів і датчиків швидкості корозії відповідно до СОУ ЖКГ 41.00-35077234.010:2008."

**II. П. 16.16 Розділу 16 "Теплові пункти" викласти в наступній редакції:**

"16.16 Для захисту від внутрішньої корозії та накипу трубопроводів і устаткування централізованих систем гарячого водопостачання, приєднаних до теплових мереж через теплообмінники, слід передбачати оброблення води, яке здійснюють, як правило, в ЦТП. В ІТП оброблення води слід передбачати для захисту каналів теплообмінників гарячого водопостачання від карбонатного утворення накипу шляхом застосування магнітного і ультразвукового оброблення води. Для захисту від внутрішньої корозії трубопроводів гарячого водопостачання будинків слід застосовувати установки магнієвого захисту відповідно до СОУ ЖКГ 41.00-35077234.010:2008."

\*\*\*\*\*

Редактор – А.О. Луковська  
Комп'ютерна верстка – В.Б.Чукашкіна

Формат 60x84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Папір офсетний. Гарнітура "Arial".  
Друк офсетний.

Державне підприємство "Укрархбудінформ".  
вул. М. Кривоноса, 2А, м. Київ-37, 03037, Україна.  
Тел. 249-36-62  
Відділ реалізації: тел.факс (044) 249-36-62 (63, 64)  
E-mail: uabi90@ukr.net

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного реєстру видавців  
ДК № 690 від 27.11.2001 р.

КПІ ім. Ігоря Сікорського  
Хіміко-технологічний факультет  
Кафедра технології  
електрохімічних виробництв



2020 р.

## **РОЗРАХУНОК ЕКОНОМІЧНОГО ЕФЕКТУ від впровадження системи корозійного контролю трубопроводів систем опалення з контактними водонагрівачами**

Найменування розробки – система неперервного корозійного моніторингу теплової мережі з автоматичним дозуванням реагентів (інгібіторів) для зниження швидкості корозії металу.

Термін впровадження системи неперервного корозійного моніторингу – 2016-2019 рр.

### **1. Загальні відомості про впровадження захисту від внутрішньої корозії систем опалення з контактними водонагрівачами**

#### **1.1. Характеристика систем опалення з контактними водонагрівачами**

Котельні, зведені НВ ТОВ «ЛОТА», знаходяться в київській та вінницькій областях. Загалом, системами корозійного контролю обладнано 4 котельні. Котельні мають різну продуктивність і забезпечують теплом житлові масиви (м. Боярка, київська область), промислові об'єкти (котельня заводу «Укроргсинтез», м. Київ), лікувально-оздоровчий комплекс (санаторій «Авангрд», м. Немирів), бізнес-центр (БЦ «БЛК», м. Київ). В систему опалення входить котельня, прямі та зворотні трубопроводи, внутрішньо-будинкова розводка. Середня внутрішня поверхня систем опалення складає 500 м<sup>2</sup>. Загальна довжина трубопроводів де впроваджено захист – 400 м. Матеріал трубопроводів – маловуглецеві сталі.

#### **1.2. Існуючий захист від корозії**

Державними будівельними нормами передбачено захист від корозії внутрішньої поверхні трубопроводів системи опалення шляхом деаерування води за допомогою деаераційних колонок. Деаерування дає належний ефект лише після ретельної налашки деаераційного обладнання та підтримання необхідного температурного режиму. Практично застосування деаерування води неможливо налагодити в умовах роботи контактних водонагрівачів внаслідок прямого контакту продукту згорання із водою, що нагрівається. Таким чином, система опалення працює фактично без захисту від корозії. Середня швидкість корозії металу в умовах роботи контактних водонагрівачів при температурі 60 °С складає 1,2 мм/рік, що у 12 разів скорочує нормативний термін експлуатації трубопроводів.

### 1.3. Новий спосіб захисту від корозії.

Підприємством НВ ТОВ «ЛОТА» було застосовано розробку спеціалістів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» – систему неперервного корозійного моніторингу в режимі реального часу в водному агресивному середовищі з автоматичним дозуванням реагентів (інгібіторів) для зниження швидкості корозії металу. Обладнання корозійного моніторингу проводить визначення швидкості корозії в системі опалення, у разі перевищення допустимого рівня виробляється сигнал керування і в систему вводиться порція інгібітору корозії. Захист від корозії внутрішньої поверхні трубопроводів здійснюється внаслідок формування тонких адсорбційних плівок на внутрішній поверхні трубопроводу, що попереджає подальше розчинення металу. Ступінь захисту та, відповідно, дозування реагенту регулюється корозиметром. Таким чином, вплив розчинених газів у воді зводиться до мінімуму, що дає можливість продовжити термін експлуатації трубопроводів до нормативного.

У період з 2016 по 2019 роки підприємством НВ ТОВ «ЛОТА» було впроваджено 4 комплекти систем корозійного контролю для забезпечення захисту від корозії внутрішньої поверхні трубопроводів систем опалення.

## 2.Методика визначення економічного ефекту

Основна стаття витрат при експлуатації трубопроводів – періодична заміна пошкоджених ділянок після дострокового їх виходу з ладу. Економічний ефект захисту розраховується згідно “Методичних рекомендацій по комплексній оцінці заходів, направлених на прискорення науково – технічного прогресу”, затвердженої ДКНТ СРСР та президією АН СРСР 03.03.1988р. №60/52, за період 4 роки.

Економічний ефект за період розраховується за формулою:

$$E = P - B,$$

де E – економічний ефект за період,

P – результати в грошовому вираженні від використання протикорозійних заходів;

B – витрати на застосування нового способу захисту.

Термін окупності технології розраховується за формулою:

$$O = P / B$$

де O – термін окупності технології, роки.

Результати P від використання протикорозійних заходів вираховуються за формулою:

$$P = B_{з.д.} - B_{з.з.},$$

де: Вз.д. – витрати на заміну труб за період, рівний розрахунковому, до застосування захисту;

Вз.з. – витрати на заміну труб за розрахунковий період після застосування захисту.

Витрати на заміну труб за період, рівний розрахунковому, до застосування захисту Вз.д., витрати на заміну труб за розрахунковий період після застосування захисту Вз.з. розраховуються за формулою:

$$\text{Вз.з., Вз.д.} = \text{Вр.} \times \text{Т},$$

де: Вр. – річні витрати на заміну трубопроводів,

Т – розрахунковий період.

Річні витрати на заміну трубопроводів Вр., вираховуються за формулою:

$$\text{Вр.} = \text{Др.} \times \text{С},$$

де: Др. – довжина фактичної заміни трубопроводів впродовж одного року, м,

С – середня вартість заміни 1 м трубопроводу.

Витрати на застосування нового способу захисту:

$$\text{В} = \text{Вп.з.} + \text{Аз.},$$

де: Вп.з. – вартість впровадження захисту,

Аз. – амортизаційні відрахування за розрахунковий період.

Амортизаційні відрахування за розрахунковий період Аз.:

$$\text{Аз.} = \text{Ар.} \times \text{Т},$$

де: Ар. – річні амортизаційні відрахування.

Річні амортизаційні відрахування Ар.:

$$\text{Ар.} = \text{Вп.з.} \times \text{К.а.в.}$$

К.а.в. – коефіцієнт амортизаційних відрахувань.

### **3. Вихідні дані для розрахунку економічного ефекту.**

Довжина фактичної заміни трубопроводів впродовж одного року, м:

- нормативна (швидкість корозії 0,1 мм/рік) – 15;
- до впровадження захисту (швидкість корозії 1,2 мм/рік) – 180;
- після впровадження захисту (швидкість корозії 0,1 мм/рік) – 15.

Середня вартість заміни 1 м трубопроводу С, грн./м – 2500.

Розрахунковий період, Т – 4 роки.

Коефіцієнт амортизаційних відрахувань Ка.в. – 0,1.

Вартість засобів захисту, Вп.з.:

Стаття витрат	Кількість, шт.	Вартість, грн.
Придбання обладнання корозійного моніторингу	4	60 000
Всього		240 000

#### 4. Розрахунок економічного ефекту від впровадження нового способу протикорозійного захисту

##### 4.1. Розрахунок результатів впровадження магнієвого захисту.

$$\text{Вз.д.} = 180 \times 2500 \times 4 = 1\,800\,000 \text{ грн.}$$

$$\text{Вз.з} = 15 \times 2500 \times 4 = 150\,000 \text{ грн.}$$

$$P = 1\,800\,000 - 150\,000 = 1\,650\,000 \text{ грн.}$$

##### 4.2. Розрахунок витрат на застосування нового способу захисту.

$$\text{Ар.} = 240\,000 \times 0,1 = 24\,000 \text{ грн.}$$

$$\text{Аз.} = 24\,000 \times 4 = 96\,000 \text{ грн.}$$

$$B = 240\,000 + 96\,000 = 336\,000 \text{ грн.}$$


##### 4.3. Економічний ефект від впровадження магнієвого захисту від корозії.

$$E = 1\,650\,000 - 336\,000 = 1\,314\,000 \text{ грн.}$$

##### 4.4. Термін окупності впровадження магнієвого захисту від корозії.

$$O = 336\,000 / 784\,000 = 0,25 \text{ року}$$

Представник  
НВ ТОВ «ЛОТА»  
Заступник директора

  
Королевич О.Я.

Представник  
КПІ ім. Ігоря Сікорського  
Доцент

  
Васильєв Г.С.