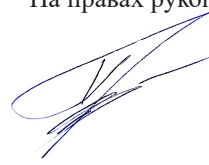


На правах рукописи



Протазанов Афанасий Андреевич

**ИНГИБИРОВАНИЕ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ И КОРРОЗИИ
В ВОДОСНАБЖЕНИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ
И ЭНЕРГЕТИКЕ**

2.1.4. Водоснабжение, канализация,
строительные системы охраны водных ресурсов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Самара – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет»

Научный руководитель:

Дрикер Борис Нутович

доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры физико-химической
технологии защиты биосферы ФГБОУ
ВО «Уральский государственный
лесотехнический университет»

Официальные оппоненты:

Зенцов Вячеслав Николаевич

доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры «Водоснабжение
и водоотведение» ФГБОУ ВО «Уфимский
государственный нефтяной технический
университет»

Юрьев Юрий Юрьевич

кандидат технических наук, доцент,
заведующий кафедрой «Водоснабжение
и водоотведение» ФГБОУ ВО
«Волгоградский государственный
технический университет»

Ведущая организация

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина»

Защита состоится «3» декабря 2024 г. в 13:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.377.05, созданного на базе ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, ауд. 200.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» и на сайте <http://d24237705.samgtu.ru>

Автореферат разослан « _____ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Тупицына Ольга Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Образование минеральных отложений и коррозия конструкционных сталей в технологических процессах, связанных с использованием воды в качестве хладагента, теплоносителя, гидротранспорта, является серьезной проблемой уже более сотни лет и не теряет своей актуальности и в настоящее время.

Внедрение ресурсосберегающих технологий, создание замкнутых и бессточных систем водоснабжения еще более усугубляет проблемы минеральных отложений и коррозии при использовании современного технологического оборудования. Об актуальности проблем свидетельствуют данные, согласно которым отложения толщиной 1–2 мм приводят к перерасходу топлива на 10–13 %, а вследствие коррозионного износа теряется до 25 % ежегодно производимой конструкционной стали.

Предотвращение минеральных отложений в каждый временной период соответствовало технологическим возможностям и развивалось по пути использования различных химических реагентов-затравок, органических фосфатов и полифосфатов, низкомолекулярных полимеров, органических фосфонатов (ОФ). Наиболее успешным с практической точки зрения являлось использование для обработки водных систем органических фосфонатов. Это стало возможным благодаря работам по их синтезу, выполненным в СССР (институт элементоорганических соединений – ИЭОС – Академии наук под руководством академика Кабачника М.И.).

Уникальная способность ОФ ингибировать минеральные отложения различного химического состава и их малый (субстехиометрический) расход (1–5 мг/л) в зависимости от химического состава и строения обеспечивала их широкое внедрение в различных отраслях промышленности – металлургии, теплоэнергетике, добыче и переработке нефти. По существу, с большими или меньшими эксплуатационными затратами, проблема минеральных отложений была решена к концу 90-х годов.

Однако решение проблемы отложений усугубило явления, связанные с коррозионным износом. В значительной степени это было связано с тем, что из-за отсутствия отложений поверхность металла становилась легкодоступной как для электрохимической, так и кислородной коррозии. Так же как и ингибирование образования отложений, проблемы коррозии решаются с использованием химических реагентов – хроматов, силикатов, органических аминокислотосодержащих соединений и др. Их применение ограничивается расходом, высокой стоимостью, вредным воздействием на окружающую среду.

Решение проблемы коррозии стало возможным с использованием ОФ в композиции с их комплексонами, в частности, цинком. Это позволяет предотвращать коррозию при одновременном ингибировании образования минеральных отложений. Однако использование подобных композиционных составов ограничивается в первую очередь их расходом (на порядок большим,

чем применяется для предотвращения отложений, и составляет 10–100 мг/л обрабатываемой воды). Как следствие: увеличение стоимости, невозможность использования в системах отопления и горячего водоснабжения из-за несоответствия состава воды СНИПам. В системах охлаждения не исключается возможность попадания воды в водоемы культурно-бытового (ПДК по цинку 1,0 мг/л) и рыбохозяйственного назначения (ПДК по цинку 0,01 мг/л).

Очевидным является создание ингибиторов на основе ОФ, а также композиций, не содержащих экологически опасных аддендов, при одновременном снижении стоимости реагентов, которые будут эффективно ингибировать коррозию и солеотложения при более низких концентрациях. Это даст возможность использовать их в более широких масштабах при ужесточении требований как к качеству используемой в системах воды, так и сбросных и сточных вод.

Степень разработанности проблемы. Вопросам ингибирования солеотложений и коррозии посвящено значительное количество работ отечественных и зарубежных авторов. Большой вклад в это направление внесли: Н.М. Дятлова, Б.Н. Дрикер, К.И. Попов, К.Д. Панфилова, Ю.И. Кузнецов, Ф.Ф. Чаусов, М. Xia, L. Wang, H.S. Awad, D. Liu и др.

Рентабельность производства при высокой потребности в реагентах обуславливает широкий ассортимент выпускаемых реагентов, часто носящих коммерческий характер, сравнительная оценка которых не имеет четких критериев. Выпуск реагентов ведется российскими («Химпром», «Нитон», «Экоэнерго», «НПФ Траверс» и др.) и зарубежными (Albrit&Wilson, Monsanto, Jufbu и др.) компаниями. Разработаны и используются композиции на основе ОФ и их комплексонатов, чаще под фирменными названиями: КИСК марок 1, 2, Б (комплексный ингибитор солеотложений и коррозии); АФОН-200-60А (цинковый комплекс динатриевой соли оксиэтилендифосфоновой кислоты); ПАФ-13 (однозамещенная натриевая соль на основе полиэтиленполиаминметилфосфоновой кислоты); ИОМС марок 1, 2 (ингибитор отложений минеральных солей); Nalco; Gilufert; PuroTech и др. Выпускаемые реагенты не всегда соответствуют требованиям качества, дороги и не универсальны. В диссертации представлен ряд впервые разработанных ингибиторов на основе ОФ со щелочноземельными металлами.

Цель работы – разработка и исследование композиционных составов на основе магниевых комплексонатов органофосфонатов для одновременного ингибирования солеотложений и коррозии в водоснабжении промышленных предприятий.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы и решены следующие **задачи**:

- провести обзор и сравнительный анализ отечественных и зарубежных ингибиторов коррозии и солеотложений, применяемых в энергетике, нефтегазовой промышленности, химической промышленности,

- с учетом современных тенденций в области химической обработки воды и повышенных требований к экологической безопасности;
- получить и исследовать реагенты и композиции с учетом возможностей отечественных производителей;
- с использованием критериев оценки эффективности, позволяющих сопоставить реагенты между собой, осуществить выбор для конкретных условий эксплуатации;
- исследовать возможность использования магниевых комплексонов в композициях для ингибирования солеотложений и коррозии взамен цинковых аналогов;
- изучить механизм образования защитных покрытий, ингибирующих коррозию, и с помощью современных методов исследований определить их состав;
- разработать технологию нанесения защитных покрытий, позволяющих снизить общие расходы на водоподготовку в конкретных технологических системах.

Научная новизна диссертации:

1. Разработаны новые магниевые комплексные соединения на основе оксиэтилидендифосфоновой (ОЭДФ), нитрилотриметиленфосфоновой (НТФ) и диаминопропанолтетраметилфосфоновой (ДПФ) кислот с различным мольным соотношением лигандов и металла. Полученные комплексоны обладают улучшенными свойствами и обеспечивают высокую эффективность в стабилизации воды в системах водопользования. На основе полученных данных разработан новый состав композиции для стабилизационной обработки воды, предотвращающий образование отложений и коррозию (патент РФ № 2745822).

2. Установлено и экспериментально подтверждено, что магниевые комплексоны ОЭДФ, НТФ и ДПФ при мольных соотношениях ОФ:Ме = 2:1 и 2,5:1 являются наиболее эффективными ингибиторами коррозии и солеотложений в диапазоне температур 20–90 °С в водах различного минерального состава.

3. Показано, что по своей эффективности при ингибировании солеотложений как магниевые, так и цинковые комплексоны ОФ не уступают «чистым» ОФ.

4. Установлено, что образование защитной пленки на поверхности металла позволяет снизить расход реагента при ингибировании коррозии конструкционной стали (патенты РФ № 2784714, 2775595).

5. Образующая защитная пленка рентгеноаморфна, ее состав, определенный методом атомной абсорбции (атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo фирмы “Thermo Scientific”), включает, %: $P - 15,72$ (в пересчете на НТФ – 50,54), $Fe - 14,52$, $Mg, Zn - 0,11-0,13$, что близко мольному соотношению НТФ:Fe = 1,5:1.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- синтезированы и исследованы новые хелатные ингибиторы солеотложений и электрохимической коррозии углеродистой стали, доступные для промышленного применения, на основе ОФ с магнием. Комплексные ингибиторы демонстрируют высокую эффективность при низких концентрациях и обеспечивают заметное снижение коррозии и образования отложений в системах водоподготовки в нефтегазовой промышленности;
- с целью снижения расхода реагентов для ингибирования коррозии предложено на базе комплексонатов цинка и магния предварительно создавать защитную пленку на поверхности металла, обеспечивающую ингибирование коррозии ниже нормативных величин при существенном снижении их расхода;
- выданы рекомендации по применению в качестве универсального ингибитора солеотложений и коррозии композиции на основе магниевого и цинкового комплексоната НТФ в котельной г. Полевского, работающей на воде городского пруда;
- разработан и успешно испытан в производственных условиях новый комплексный ингибитор коррозии и образования карбонатных отложений на основе нитрилотриметиленфосфоновой кислоты с магнием.

Методология и методы исследования. Для оценки количества и состава отложений, величины коррозии, состава защитных покрытий использовали химические и инструментальные методы, в том числе: для измерения величины коррозии – метод поляризационного сопротивления прибором «Эксперт-004»; для определения состава и толщины защитных покрытий – методы эллипсометрии и атомной абсорбции; для оценки величины погрешности – методы математической статистики.

Степень достоверности результатов исследования. Все исследования выполнены в полном объеме, с использованием современного оборудования. Представленные в текстовой части научные положения, выводы и результаты основаны на лабораторных исследованиях.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методология исследований и выбора реагента для одновременного ингибирования коррозии и солеотложений.
2. Закономерности влияния магниевых комплексонатов ОФ на величину коррозии низкоуглеродистой стали (Ст3) и кристаллизацию малорастворимых солей ($CaSO_4$, $CaSO_3$).
3. Влияние минерализации воды на эффективность и концентрацию используемых реагентов.
4. Результаты экспериментальных исследований для решения задач по предотвращению минеральных отложений и коррозии металла с использованием магниевых комплексонатов.

5. Влияние различных факторов на образование защитных покрытий, составы и механизм их образования.

6. Результаты применения ингибиторов многоцелевого назначения в промышленных условиях.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач диссертации, проведении исследований, обработке и анализе полученных результатов и написании выводов.

Апробация результатов. Материалы диссертации представлены на XV Международном научно-практическом симпозиуме и выставке «Чистая вода России – 2019» (г. Екатеринбург, 2019 г.); Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности» (г. Санкт-Петербург, 2020 г.); III Международном научно-практическом форуме «Нефтяная столица – 2020» (г. Нижневартовск, 2020 г.); IV Международном научно-практическом форуме «Нефтяная столица – 2021» (г. Ханты-Мансийск, 2021 г.); V Международном научно-практическом форуме «Нефтяная столица – 2022» (г. Сургут, 2022 г.); III Международной научной конференции «Устойчивое и эффективное использование энергии, воды и природных ресурсов» (г. Санкт-Петербург, 2021 г.), Всероссийской научно-технической конференции «Совершенствование систем водоснабжения и водоотведения по очистке природных и сточных вод» (г. Самара, 2023 г.), 81-й Всероссийской научно-технической конференции «Традиции и инновации в строительстве и архитектуре» (г. Самара, 2024 г.).

Материалы диссертации были представлены на региональных, межрегиональных, всероссийских и международных мероприятиях: Всероссийский инженерный конкурс – 2019 (г. Симферополь, 2019 г.); Всероссийский инженерный конкурс – 2021 (г. Москва, 2021 г.).

Публикации по результатам исследований. Результаты работы полностью отражены в 25 научных публикациях, в том числе в 5 статьях, опубликованных в периодических научных изданиях, рекомендованных ВАК России, и 1 в изданиях базы данных Scopus и WoS; получены 3 патента на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 139 листах машинописного текста и состоит из введения, 5 глав, списка литературы из 202 наименований, содержит 31 рисунок, 28 таблиц и 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

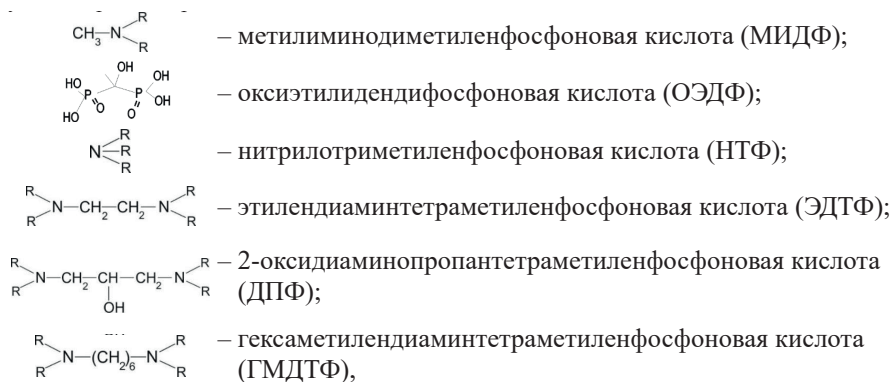
Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определены цель и задачи работы, изложены научная новизна и практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту, отражены личное участие автора в получении результатов и их достоверность.

В первой главе сделан обзор литературы, в которой рассматривается влияние различных реагентов на процессы образования минеральных отложений и коррозии металла. Применение ингибиторов солеотложений в широких промышленных масштабах резко обострило проблему коррозии низкоуглеродистых сталей, поэтому целесообразным является модифицирование ингибиторов солеотложений для одновременного ингибирования и коррозии. Органофосфонаты являются наиболее предпочтительными реагентами в ингибировании солеотложений. Для ингибирования коррозии используют комплексоны органофосфонатов, чаще всего с цинком. Сделан вывод, что преимущественное число публикаций и предложений посвящено использованию цинковых комплексонов органофосфонатов в различных вариациях с синергетическими добавками. Эффективность их действия заключается в образовании защитной пленки на поверхности металла, состоящей из комплексонов и соответствующих оксидов и гидроксидов.

На основании анализа литературных данных установлено, что особого внимания заслуживает рассмотрение возможности создания ингибиторов многоцелевого назначения на основе органофосфонатов, а также композиций, не содержащих экологически опасных аддендов. Это позволит более эффективно ингибировать коррозию и солеотложения при более низких концентрациях, что даст возможность использовать их при ужесточении требований как к качеству используемой в системах воды, так и сбросных и сточных вод.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования.

В качестве объектов исследований использовали органофосфонаты, а также их композиционные составы, содержащие цинковые и магниевые комплексоны, при мольном соотношении ОФ:Ме = 4:1÷2,5, отличающемся количеством функциональных групп в молекуле реагента и длиной углеводородного радикала, соединяющего аминотетраметилфосфоновые группы:



где R – $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$.

В рамках исследования были использованы модельные водные растворы, имитирующие различные промышленные среды. Для моделирования были выбраны три группы растворов с различным уровнем минерализации: 1. Низкая минерализация, мг/л: $CaCl_2 - 5$; $NaCl - 115$; $NaHCO_3 - 40$; $Na_2SO_4 - 80$ (ионная сила $\mu = 0,00427$ моль/л; коэффициент активности $f = 0,74$). Такая минерализация характерна для внутренних контуров охлаждения на металлургических предприятиях. 2. Средняя минерализация, мг/л: $CaCl_2 - 247,5$; $MgSO_4 - 150$; $NaHCO_3 - 378$ (ионная сила $\mu = 0,01619$ моль/л; коэффициент активности $f = 0,596$). Средняя минерализация типична для внешних контуров охлаждения металлургических предприятий. 3. Высокая минерализация, мг/л: $CaCl_2 - 1460$; $MgSO_4 - 2130$; $NaCl - 2030$; $NaHCO_3 - 1200$ (ионная сила $\mu = 0,19889$ моль/л; коэффициент активности $f = 0,242$). Такая высокая минерализация характерна для технологических систем в нефтяной и химической промышленности.

Влияние исследуемых реагентов на кристаллизацию малорастворимых солей изучали в динамических условиях на примере кристаллизации сульфата кальция. Обработку экспериментальных данных и определение параметров зародышеобразования проводили по уравнениям: Гиббса-Фольмера $\beta = A \exp\left[-\frac{16\pi \cdot \sigma^3 \cdot M^2}{3R^3 \cdot T^3 \cdot \rho^2 \ln^2 S}\right]$, Оствальда-Фрейндлиха $r = \frac{2\sigma \cdot M}{R \cdot T \cdot \rho \cdot \ln S}$, Христиансена-Нильсена $\beta = k \cdot \Delta C^n$, где σ – удельная поверхностная энергия, мДж/м², r – радиус критического зародыша, n – порядок реакции зародышеобразования, M – молекулярная масса кристаллизующейся соли, R – универсальная газовая постоянная Дж/моль·к, T – температура, K , ρ – плотность соли, г/мл, S – относительное пересыщение, равное отношению начальной концентрации к равновесной, $\Delta C = C_{\text{исх}} - C_p$, k – константа скорости.

Измерения толщины сформированных защитных пленок проводили на спектральном светодиодном эллипсометре SPEL-7LED, величины углов после образования защитной пленки Δ и Ψ (Δ – разность фаз колебаний параллельной и перпендикулярной плоскости падения компонент электрического вектора световой волны; $\text{tg } \Psi$ – отношение амплитуд этих компонент) определяли при угле падения луча света на образец $\alpha = 65^\circ$. Источником света служил гелий-неоновый лазер с длиной волны измерения $\lambda = 0,6328$ мкм. Абсолютная погрешность 1 нм.

Анализ состава образующегося защитного покрытия выполнен на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo. В данном приборе источником возбуждения служит высокочастотная индуктивно-связанная плазма. Исследование проводится при атмосферном давлении с использованием инертного газа. Индуктивно-связанная плазма отличается высокой эффективностью и теоретически может быть использована для химического анализа всех химических элементов.

В третьей главе приведены результаты лабораторных исследований по получению и изучению физико-химических свойств как отдельных реагентов ДПФ, так и композиционных составов на основе ОЭДФ, НТФ, ДПФ с ионами

цинка, кальция, магния с целью создания реагентов для одновременного ингибирования солеотложений и коррозии в воде различной минерализации.

ДПФ является одним из наиболее перспективных реагентов, поскольку содержит в своем составе четыре функциональные группы $CH_2PO_3H_2$, разделенные тремя углеродными атомами. Сравнительный анализ эффективности ДПФ в качестве ингибитора солеотложений проведен в динамических условиях. В качестве модельного раствора использовали пересыщенный раствор сульфата кальция. Результаты сравнивали с другими реагентами, отличающимися количеством функциональных групп, длиной углеводородных радикалов. Обработку полученных экспериментальных данных проводили по уравнениям Гиббса-Фольмера, Оствальда-Фрейндлиха.

По графику зависимости $\ln t_{инд} - 1/\ln^2 S$ при различных концентрациях пересыщенных растворов были рассчитаны значения σ и n , а по значению σ – радиус критического зародыша r . Значения рассчитанных параметров представлены на рис. 1 и в табл. 1.

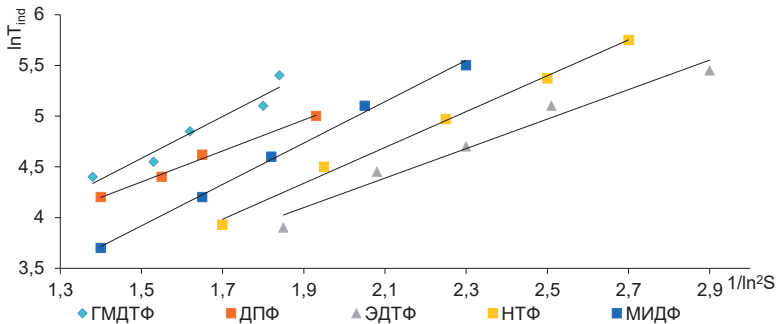


Рисунок 1. Определение удельной поверхностной энергии зародышеобразования сульфата кальция в присутствии: 1-ГМДТФ; 2-ДПФ; 3-ЭДТФ; 4-НТФ; 5-МИДФ ($t = 40^\circ C$)

В табл. 1 приведены рассчитанные значения параметров зародышеобразования (σ , n , d) для исследуемых реагентов.

Таблица 1

Влияние ОФ на кинетические параметры

Реагент	Концентрация реагента, мг/л	Порядок реакции зародышеобразования, n	Удельная поверхностная энергия, σ мДж/м ²	Радиус критического зародыша, r нм
-	-	5,5	7,3	3,8–6,0
МИДФ	1,0	5,7	7,9	4,2–6,0
НТФ	1,0	6,0	8,3	4,3–6,2
ЭДТФ	1,0	8,2	9,8	5,1–6,4
ДПФ	0,7	13,3	12,8	6,7–8,0
ГМДТФ	0,25	14,1	13,3	6,8–8,3

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что с увеличением количества функциональных групп в молекуле реагента (МИДФ-НТФ-ЭДФ) и длины углеводородного радикала, соединяющего аминодиметилфосфоновые группы (ЭДФ-ДПФ-ГМДФ), растут кинетические параметры зародышеобразования и, соответственно, снижается расход реагента.

Сопоставительный анализ эффективности индивидуальных и выпускаемых промышленностью в России и за рубежом реагентов подтверждает полученные закономерности (рис. 2, 3).

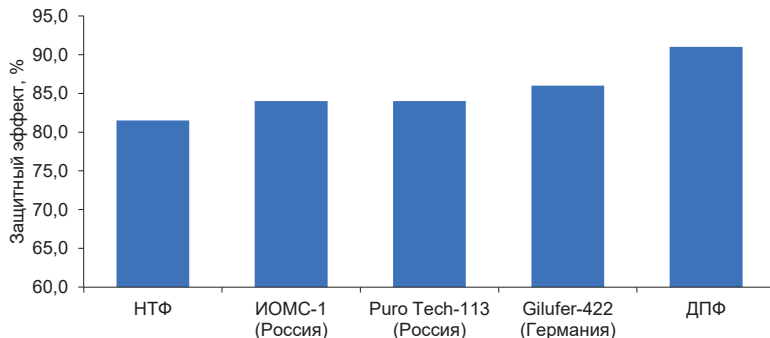


Рисунок 2. Эффективность ингибирования сульфата кальция

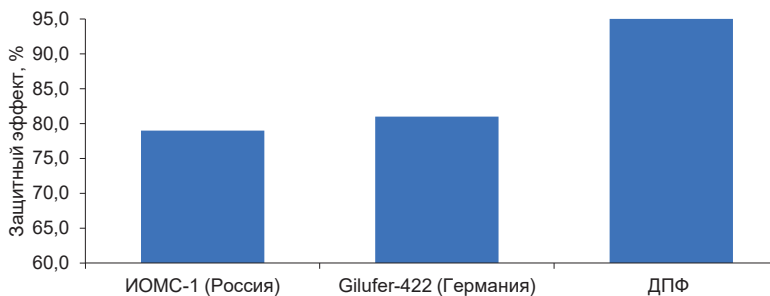


Рисунок 3. Эффективность ингибирования карбоната кальция

На основании результатов испытаний (рис. 2, 3) установлено, что по своим потребительским свойствам реагент ДПФ выглядит предпочтительнее в качестве ингибитора солеотложений по сравнению с ингибиторами аналогичного назначения отечественного и зарубежного производства.

С учетом полученных экспериментальных данных на основе рассматриваемых реагентов исследованы композиционные составы (мольное соотношение ОФ:Ме – 2,5:1) для одновременного ингибирования солеотложений и коррозии в воде высокой минерализации (табл. 2).

Влияние комплексонов ДПФ
на величину коррозии и солеотложения

Реагент	Температура, °С	Концентрация, мг/л	Скорость коррозии, мкм/год	Эффективность ингибирования солеотложений, %
Контроль	70	-	572±5	-
	80		612±5	-
	90		653±6	-
ДПФ – Mg	70	30	122±4	90,1
	80		102±5	91,5
	90		81±2	91,3
	70	50	92±5	91,2
	80		82±4	90,9
	90		53±5	92,4
ДПФ – Zn	70	30	132±5	89,9
	80		106±7	91,3
	90		82±5	91,7
	70	50	111±2	92
	80		92±4	91,5
	90		82±4	91,3

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что использование как цинковых, так и магниевых комплексонов ДПФ в исследуемом диапазоне температур позволяет снизить количество образовавшихся отложений более чем в 10 раз (эффективность ингибирования > 90 %). Это обусловлено наличием в составе композиции свободного ОФ.

В изученном диапазоне концентраций снижается и величина общей коррозии, особенно это заметно с ростом концентраций до 50 мг/л. При этом снижение величины коррозии в присутствии комплексонов цинка и магния составляет 4–6 % на каждые 10 °С, в то время как величина коррозии в контрольных опытах увеличивается в среднем на 6,3 % на каждые 10 °С.

Учитывая сырьевые проблемы возможности выпуска реагентов на основе ДПФ, в табл. 3, 4 представлены сравнительные результаты ингибирования солеотложений и коррозии магниевыми и цинковыми комплексонами НТФ и ОЭДФ на воде высокой (табл. 3) и низкой (табл. 4) минерализаций.

Таблица 3

Ингибирование солеотложений и коррозии. Вода высокой минерализации

Реагент	Температура, °С	Концентрация, мг/л	Скорость коррозии, мкм/год	Эффективность ингибирования солеотложений, %
Контроль	70	-	572±5	-
	80		612±5	-
	90		653±6	-
НТФ – Mg	70	30	102±5	92,5
	80		62±4	93,0
	90		52±4	93,6
	70	50	53±5	92,5
	80		51±3	92,6
	90		41±2	92,4
НТФ – Zn	70	30	132±3	90,3
	80		122±5	91,5
	90		92±4	91,5
	70	50	82±4	91,2
	80		82±4	91,3
	90		80±4	91,5
ДПФ – Mg	70	30	122±4	90,1
	80		102±5	91,5
	90		81±2	91,3
	70	50	92±5	91,2
	80		82±4	90,9
	90		53±5	92,4
ДПФ – Zn	70	30	132±5	89,9
	80		106±7	91,3
	90		82±5	91,7
	70	50	111±2	92,0
	80		92±4	91,5
	90		82±4	91,3

Таблица 4

Ингибирование солеотложений и коррозии.
Вода низкой минерализации

Реагент	Температура, °С	Концентрация, мг/л	Скорость коррозии, мкм/год	Эффективность ингибирования коррозии, %
Контроль	70	-	389±8	-
	80		453±10	-
	90		545±10	-
НТФ – Mg	70	30	84±3	79,5
	80		80±3	81,8
	90		73±3	86,8
ОЭДФ – Zn	70	30	57±4	87,2
	80		55±5	88,6
	90		49±2	92,5

Из данных, представленных в табл. 3 и 4, видно, что в присутствии цинковых и магниевых комплексонов НТФ и ОЭДФ наблюдается снижение величины коррозии ниже нормативных величин. Замена ДПФ на НТФ и ОЭДФ, по крайней мере, в диапазоне концентраций 30–50 мг/л, не существенно сказывается на эффективности реагентов, что позволяет рассмотреть возможность использования данных комплексонов в качестве ингибиторов многоцелевого назначения. По своей эффективности магниевые комплексоны не уступают цинковым. Снижение величины коррозии с ростом температуры в присутствии композиций на основе комплексонов, возможно, может быть связано с образованием защитной пленки на металлической поверхности. Косвенным свидетельством ее образования могут служить данные, представленные на рис. 4.

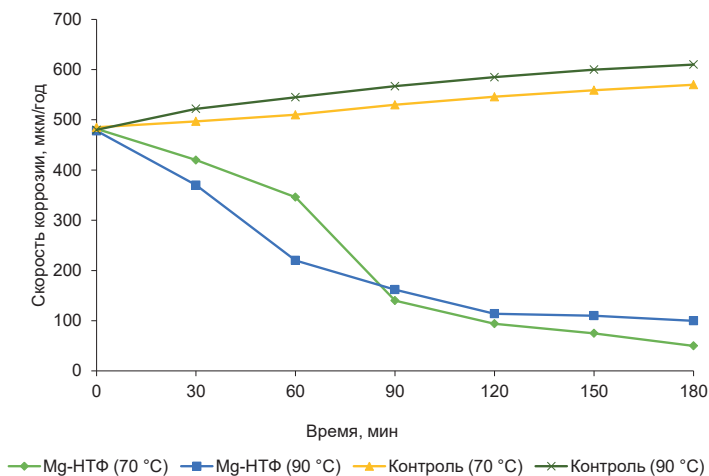


Рисунок 4. Изменение величины коррозии. Концентрация реагентов – 30 мг/л, вода высокой минерализации

Из рис. 4 видно, что если в контрольных опытах в течение всей экспозиции наблюдается устойчивый рост величины коррозии, то в присутствии магниевого комплекса НТФ наблюдается постепенное снижение величины коррозии с начального момента экспозиции.

В четвертой главе, с учетом полученных экспериментальных данных, проведены исследования по получению и исследованию защитных покрытий на поверхности стали, ингибирующих коррозию. На рис. 5 представлено влияние продолжительности экспозиции (2–24 ч) на толщину защитного покрытия в растворах НТФ-Mg и НТФ-Zn (ОФ:Ме – 2,5:1, концентрация по НТФ 200 мг/л), на рис. 6 – влияние толщины покрытия на продолжительность защитного действия.

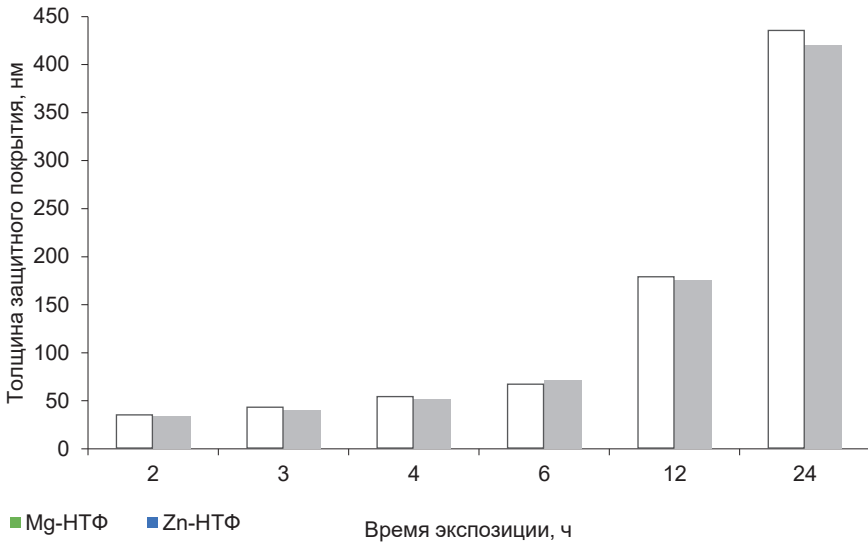


Рисунок 5. Зависимость толщины покрытия от продолжительности экспозиции

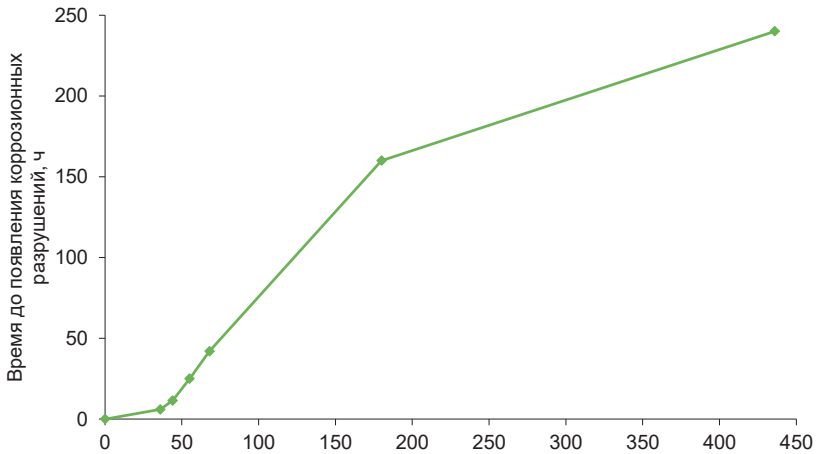


Рисунок 6. Влияние толщины покрытия на продолжительность защитного действия (НТФ – Mg)

Из данных, представленных на рис. 5 и 6, видно, что модификация стальной поверхности магниевыми (цинковыми) комплексонатами обеспечивает заметный защитный эффект при ингибировании коррозии. Так, при толщине защитного покрытия более 60 нм величина коррозии составляет 80 мкм/год.

С ростом продолжительности обработки до 12–24 часов толщина увеличивается до 175–420 нм, а скорость коррозии, соответственно, уменьшается до 1–22 мкм/год и эффективность защитного действия увеличивается до 42–240 часов.

Анализ защитного покрытия (Mg-НТФ), выполненный на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo, показал содержание, %: P – 15,72; Fe – 14,52; Mg – 0,11, что соответствует малорастворимому комплексу НТФ:Fe = 1,5:1. По нашему мнению, первичный слой защитного покрытия составляют гидроксиды магния или цинка ($PP_{Zn(OH)_2} = 1,4 \cdot 10^{-17}$, $PP_{Mg(OH)_2} = 7,1 \cdot 10^{-12}$), что подтверждает возможный механизм ингибирования коррозии, заключающийся в электрофильном замещении металла в комплексонате катионами железа ($MeLn^- + Fe^{2+} = FeLn^- + Me^{2+}$) с последующим связыванием катиона металла в гидроксид ($Me^{2+} + 2OH^- = Me(OH)_2$). Определяющим фактором продолжительности защитного действия является толщина покрытия. Нанесение таких покрытий позволит существенно снизить расход реагентов при ингибировании солеотложений и коррозии. При толщине пленки покрытия более 100 нм срок ее защитного действия составляет около 1400 часов по данным лабораторных исследований.

Пятая глава работы посвящена испытаниям реагента НТФ-Mg в качестве ингибитора солеотложений и коррозии. В период 17.10.2022–03.04.2023 проведены испытания технологии стабилизационной обработки технической воды с использованием реагента Mg-НТФ для ООО «Урал-сахар 1». Результаты испытаний представлены в табл. 5.

Таблица 5

Ингибирование солеотложений и коррозии

Наименование реагента ингибитора солеотложений, %	Дата	Концентрация реагента в системе по НТФ, мг/л	Величина коррозии, мкм/год	Эффективность ингибирования
Без реагента	10.2022	-	185	-
НТФ – Zn, НТФ – Mg	11.2022	15	66	95,6
	12.2022	15	51	96,8
	01.2023	17	38	97,0
	02.2023	10	79	95,0
	03.2023	12	65	95,2
	04.2023	20	18	98,0

Из результатов экспериментов следует, что реагент Mg-НТФ обеспечивает снижение величины коррозии конструкционной стали с величины 185 мкм/год до 11–79 мкм/год при дозировке реагента 10–20 мг/л. Магниевый комплексонат не уступает по эффективности ингибирования коррозии цинковому аналогу. Подача ингибитора осуществлялась в аккумулирующую емкость при помощи насоса-дозатора (рис. 7).

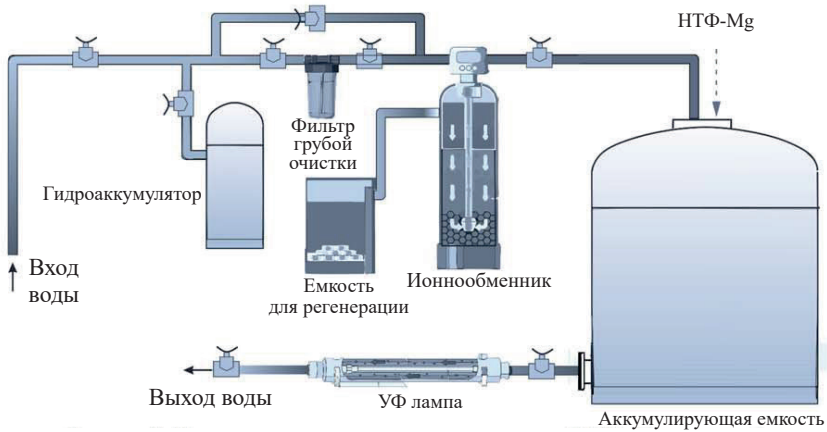


Рисунок 7. Схема водоподготовки на предприятии ООО «Урал-сахар 1» с точкой ввода ингибитора

На основании проведенных испытаний принято решение об использовании реагента *НТФ – Mg* для снижения коррозионного разрушения конструкционной стали. Подготовлены необходимые расчеты по расходу реагента Mg-НТФ для стабилизационной обработки данной водооборотной системы. Экономический эффект от внедрения реагентной обработки воды магниевым комплексом нитритотриметиленфосфоновой кислоты в производственных условиях подачи воды составляет более 100 тыс. руб.

Исследование по снижению отложений и коррозионных процессов путем использования ингибиторов проводили в котельной южной части г. Полевского. Состав воды: общая жесткость – 1,4 мг-экв/л, кальциевая жесткость – 0,85 мг-экв/л, щелочность – 1,0 мг-экв/л. В качестве ингибиторов коррозии использовали композиционные составы, состоящие из НТФ и ее комплексонатов с цинком и магнием (табл. 6, 7).

Таблица 6

Ингибирование солеотложений

Реагент	Концентрация, мг/л	Температура, °С	Количество отложений, мг
Контроль	-	60	0,8
	-	70	1,1
	-	80	1,2
	-	90	1,6
<i>НТФ – Zn</i> , <i>НТФ – Mg</i>	0,5	60	-
	0,5	70	-
	1,0	80	-
	1,0	90	-

Ингибирование коррозии

Реагент	Температура, °С	Концентрация, мг/л	Скорость коррозии, мкм/год	Эффективность ингибирования коррозии, %	
Контроль	60	-	304±3	-	
	70		323±6	-	
	80		393±6	-	
НТФ – Mg	60	10	154±4	50,00	
	70		163±6	50,00	
	80		193±4	51,28	
	60	15	73±2	76,67	
	70		76±3	78,13	
	80		94±3	76,92	
	70	17	44±4	87,50	
	60	20	13±5	96,67	
	70		13±4	96,88	
	80		22±7	94,87	
	НТФ – Zn	60	10	135±2	56,67
		70		139±1	59,38
80			143±2	64,10	
60		15	54±3	83,33	
70			58±4	84,38	
80			72±5	82,05	
60		20	15±3	96,67	
70			17±3	96,88	
80			20±2	94,87	

Из табл. 6 и 7 видно, что применение даже минимальных концентраций комплексонов (0,5–1 мг/л) позволяет практически полностью предотвратить процесс солеотложений. Как цинковые, так и магниевые комплексоны позволяют с высокой степенью эффективности ингибировать величину коррозии, снижая ее более чем в 10 раз, при концентрации ингибиторов 15 мг/л и выше (в диапазоне температур 60–80 °С). При этом содержание цинка и магния в составе комплексонов составляет 1,3 мг/л и 0,48 мг/л соответственно.

С учетом полученных экспериментальных данных для ООО «Полевская коммунальная компания Энерго» оптимальная концентрация Mg-НТФ в диапазоне температур 60–80 °С составит 20 мг/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги исследования:

1. Разработаны новые магниевые комплексные соединения на основе оксиэтилендифосфоновой, нитрилотриметиленфосфоновой и диаминопропанолтетраметилфосфоновой кислот с различным мольным соотношением лигандов и металла. Полученные комплексоны обладают улучшенными свойствами и обеспечивают высокую эффективность в стабилизации воды в системах водопользования. На основе полученных данных

разработан новый состав композиции для стабилизационной обработки воды, предотвращающий образование отложений и коррозию (патент РФ № 2745822).

2. Установлено и экспериментально подтверждено, что магниевые комплексоны ОЭДФ, НТФ и ДПФ при мольных соотношениях ОФ:Ме = 2:1 и 2,5:1 являются универсальными и эффективными ингибиторами коррозии и солеотложений в диапазоне температур 20–90 °С в водах различного минерального состава.

3. Проведен сопоставительный анализ эффективности магниевых и цинковых комплексонов с учетом возможности образования защитной пленки, учитывающий произведение растворимости ($PP_{Zn(OH)_2} = 1,4 \cdot 10^{-17}$, $PP_{Mg(OH)_2} = 7,1 \cdot 10^{-12}$). Установлено, что образование защитной пленки на поверхности металла позволяет снизить расход реагента при ингибировании коррозии конструкционной стали.

4. Образующая защитная пленка рентгеноаморфна, ее состав определен методом атомной абсорбции (атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo фирмы “Thermo Scientific”), который составил, %: *P* – 15,72 (в пересчете на НТФ – 50,54), *Fe* – 14,52, *Mg*, *Zn* – 1,11–0,13, что близко мольному соотношению НТФ:Fe = 1,15:1. Для пролонгированного действия защитных пленок (минимальный срок службы 60 суток) их толщина не должна быть менее 100 нм.

5. С целью снижения расхода реагентов для ингибирования коррозии предложено на базе комплексонов цинка и магния предварительно создавать защитную пленку, обеспечивающую ингибирование коррозии ниже нормативных величин при существенном снижении их расхода.

6. Предложен, испытан в производственных условиях комплексный ингибитор солеотложений и коррозии на основе НТФ с магнием. На основании полученных результатов применение НТФ-Mg рекомендовано к внедрению в котельной г. Полевского (ООО «Полевская коммунальная компания Энерго») и для ООО «Урал-сахар 1».

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации из перечня рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК, а также в журналах, индексируемых в международных реферативных базах

1. Цирульникова, Н.В. 1,3-Диамино-2-гидроксипропанметилфосфоновые кислоты – синергетические добавки в композицию для ингибирования коррозии металлов и солеотложений в системах водопользования / Н.В. Цирульникова, Б.Н. Дрикер, Т.С. Фетисова, А.А. Протазанов, Ю.И. Кузнецов // Коррозия: материалы, защита. – 2019. – № 11. – С. 26–31.

2. Дрикер, Б.Н. Ингибирование коррозии конструкционных сталей (Ст3) / Б.Н. Дрикер, А.А. Протазанов, Н.В. Цирульникова, Ю.А. Горбатенко // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 4. – С. 40–47.

3. Дрикер, Б.Н. Ингибиторы солеотложений и коррозии на основе органофосфонатов / Б.Н. Дрикер, Н.В. Цирульникова, А.А. Протазанов, Н.Н. Стягов // Практика противокоррозионной защиты. – 2022. – Т. 27, № 4. – С. 26–35.

4. Протазанов, А.А. Защита водных объектов от продуктов коррозии и минеральных отложений: выбор оптимальных ингибиторов / А.А. Протазанов, Б.Н. Дрикер, Н.Н. Стягов // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2024. – № 1. – С. 100–108. DOI: 10.35567/19994508-2024-1-100-108.

5. Дрикер, Б.Н. Испытания магниевых комплексонатов нитрилотриметиленофосфоновой кислоты для предотвращения коррозии металла и солеотложений / Б.Н. Дрикер, А.А. Протазанов // Градостроительство и архитектура. – 2024. – Т. 14, № 2. – С. 15–22. DOI: 10.17673/Vestnik.2024.02.03.

6. Driker, B.N. Magnesium and zinc organophosphonate complexonates as scaling and corrosion inhibitors / B.N. Driker, N.V. Tsiurulnikova, A.A. Protazanov, N.N. Styagov // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2022. – Vol. 11, № 2. – P. 695–704. DOI: 10.17675/2305-6894-2022-11-2-17.

Публикации в других научных журналах и изданиях

1. Дрикер, Б.Н. Ингибитор многоцелевого назначения для систем водопотребления / Б.Н. Дрикер, А.А. Протазанов, Н.В. Цирульникова // Энергосбережение и водоподготовка. – 2020. – № 6(128). – С. 13–17.

2. Дрикер, Б.Н. Водоподготовка при добыче нефти на Боголюбовском месторождении / Б.Н. Дрикер, А.А. Протазанов, С.В. Пантюхин // Энергосбережение и водоподготовка. – 2020. – № 4(126). – С. 4–6.

3. Дрикер, Б.Н. Защитные покрытия как способ ингибирования коррозии в промышленности и энергетике / Б.Н. Дрикер, Н.В. Цирульникова, А.А. Протазанов, Н.Н. Стягов // Энергосбережение и водоподготовка. – 2023. – № 2(142). – С. 4–6.

4. Дрикер, Б.Н. Ингибиторы многоцелевого назначения для водоподготовки промышленных предприятий и энергетики / Б.Н. Дрикер, А.А. Протазанов, Н.В. Цирульникова // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2019. – № 9(141). С. 44–49.

5. Дрикер, Б.Н. Использование композиций магниевых комплексонатов НТФ в качестве ингибиторов коррозии и солеотложений / Б.Н. Дрикер, А.А. Протазанов, Н.Н. Стягов, П.С. Елгин // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2021. – № 6(162). – С. 50–52.

6. Tsiurulnikova, N.V. Mg(II) and Zn(II) complexonates with a 1,3-diamino-2-propanolphosphorus-containing derivative as corrosion and scaling inhibitors / N.V. Tsiurulnikova, B.N. Driker, T.S. Fetisova, A.A. Protazanov, Yu.I. Kuznetsov // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2020. – Vol. 9, No. 1. – P. 362–371.

7. Методы нейтрализации в обезвреживании жидких промышленных отходов. Методические указания для лабораторных занятий / А.А. Протазанов, И.Г. Первова. – Екатеринбург : УГЛТУ, 2023. – 38 с.

Статьи в сборниках трудов конференций

1. Дрикер, Б.Н. Комплексонаты щелочноземельных металлов – ингибиторы солеотложений и коррозии / Б.Н. Дрикер, А.А. Протазанов // Чистая вода России – 2019 : материалы XV Международного научно-практического симпозиума, Екатеринбург, 23–27 сентября 2019 года. – Екатеринбург : ДжиЛайм, 2019. – С. 428–434.

2. Дрикер, Б.Н. Разработка технологии получения ингибиторов многоцелевого назначения и их использования в водоподготовке промышленных предприятий и энергетике / Б.Н. Дрикер, А.А. Протазанов // EurasiaGreen : тезисы работ участников Международного конкурса научно-исследовательских проектов молодых ученых и студентов, Екатеринбург, 16–19 апреля 2019 года, 2019. – С. 26–28.

3. Дрикер, Б.Н. Разработка технологий удаления и предотвращения минеральных отложений на предприятии ООО «Недра-К» / Б.Н. Дрикер, А.А. Протазанов, С.В. Пантюхин, Н.В. Цирульникова // Нефтяная столица : Третий Международный молодежный научно-практический форум : сборник материалов, Нижневартовск, 18–19 февраля 2020 года. – Нижневартовск : Автономная некоммерческая организация содействия развитию инновационной деятельности «Центр научно-технических решений», 2020. – С. 251–256.

4. Протазанов, А.А. Комплексоны щелочноземельных металлов – ингибиторы солеотложений и коррозии / А.А. Протазанов, Б.Н. Дрикер, П.И. Петренко // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности : Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых, Санкт-Петербург, 9–10 апреля 2020 года / Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД. Часть 1. – С.-Петербург : Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, 2020. – С. 217–220.

5. Дрикер, Б.Н. Ингибиторы многоцелевого назначения для нефтяной промышленности / Б.Н. Дрикер, А.А. Протазанов, Н.В. Цирульникова // Нефтяная столица : материалы 4-го Международного молодежного научно-практического форума, Ханты-Мансийск, 24–25 марта 2021 года. – Ханты-Мансийск : Центр научно-технических решений, 2021. – С. 62–63.

6. Дрикер, Б.Н. Сравнительная оценка ингибиторов коррозии и солеотложений на основе органических фосфонатов / Б.Н. Дрикер, А.А. Протазанов // Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса : материалы XIII Международной научно-технической конференции, Екатеринбург, 2–4 февраля 2021 года. – Екатеринбург, 2021. – С. 537–541.

7. Дрикер, Б.Н. Предотвращение отложений минеральных солей и коррозии металла в системах водопользования как способ энергосбережения / Б.Н. Дрикер, А.А. Протазанов, Ю.И. Кузнецов, Н.В. Цирульникова // Энергоресурсоэффективность в интересах устойчивого развития (SEWAN – 2021) = Sustainable And Efficient Use Of Energy, Water And Natural Resources(SEWAN – 2021) : III Международная научная конференция SEWAN – 2021 : сборник трудов, Санкт-Петербург, 19–24 апреля 2021 года. – Санкт-Петербург : Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», 2021. – С. 10–11.

8. Driker, B.N. Multi-purpose inhibitors for the oil industry / B.N. Driker, A.A. Protazanov, N.V. Tsiurulnikova // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science: 4, Khanty-Mansiysk, 24–25 марта 2021 года. – Khanty-Mansiysk, 2021. – P. 012004.

9. Стыгов, Н.Н. Сравнение ингибиторов коррозии с магниевым комплексоном, уменьшающим экологическую нагрузку на водоемы / Н.Н. Стыгов, Б.Н. Дрикер,

А.А. Протазанов // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России : материалы XVIII Всероссийской (национальной) научно-технической конференции, Екатеринбург, 4–15 апреля 2022 года. – Екатеринбург : Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет». – 2022. – С. 697–700.

10. Протазанов, А.А. Магниево и цинковые комплексонаты НТФ – ингибиторы коррозии / А.А. Протазанов, Б.Н. Дрикер, Н.Н. Стягов // Нефтяная столица : Пятый Международный молодежный научно-практический форум, Сургут, 23–24 марта 2022 года. – 2022. – С. 235–236.

11. Стягов, Н.Н. Ингибирование солеотложений в нефтяной промышленности / Н.Н. Стягов, Б.Н. Дрикер, А.А. Протазанов // Нефтяная столица : Пятый Международный молодежный научно-практический форум, Сургут, 23–24 марта 2022 года. – 2022. – С. 159–160.

12. Стягов, Н.Н. Защитные пленки пролонгирующего действия на основе органофосфонатов / Н.Н. Стягов, А.А. Протазанов, Б.Н. Дрикер // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России : материалы XIX Всероссийской (национальной) научно-технической конференции студентов и аспирантов, Екатеринбург, 3–13 апреля 2023 года. – Екатеринбург : Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский государственный лесотехнический университет», 2023. – С. 861–864.

13. Стягов, Н.Н. Ингибирование коррозии модификацией поверхности стали органофосфонатами / Н.Н. Стягов, А.А. Протазанов, Б.Н. Дрикер // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России : материалы XX Всероссийской (национальной) научно-технической конференции, Екатеринбург, 1–14 апреля 2024 года. – 2024. – С. 627–630.

Объекты интеллектуальной собственности

1. Патент № 2745822 С1 Российская Федерация, МПК С23F 11/167, С02F 5/14. Состав органофосфонатов для стабилизационной обработки воды в системах водопользования: № 2020121126: заявл. 25.06.2020: опубл. 01.04.2021 / Н.В. Цирульникова, Б.Н. Дрикер, Т.С. Фетисова [и др.]; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

2. Патент № 2784714 С1 Российская Федерация, МПК С23F 15/00, С23F 11/167. Способ предотвращения коррозии металла в водных растворах: № 2021132390: заявл. 09.11.2021: опубл. 29.11.2022 / Б.Н. Дрикер, Н.В. Цирульникова, А.А. Протазанов [и др.]; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет».

3. Патент № 2775595 С1 Российская Федерация, МПК С23F 15/00, С23F 11/167. Способ предотвращения коррозии металла в водных растворах: № 2021132389: заявл. 09.11.2021: опубл. 05.07.2021 / Б.Н. Дрикер, Н.В. Цирульникова, А.А. Протазанов [и др.]; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет».

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 26.09.2024.
Формат 60 × 84 1/16. Бумага офсетная.
Печать оперативная.
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100. Заказ 377.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет»
Отдел типографии и оперативной печати
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244