

ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

**Т. 29 № 3
2024**

THEORY AND PRACTICE OF CORROSION PROTECTION Vol.29. Iss.3



Автономная некоммерческая организация
**“Центральный научно-исследовательский институт
коррозии и сертификации”**

- ✓ **Испытания и сертификация продукции и материалов для топливно-энергетической, газовой, строительной, химической и других отраслей промышленности:**
 - санитарные разрешения;
 - сертификаты соответствия;
 - пожарные сертификаты;
 - паспорта экологической безопасности;
 - разработка и утверждение Планов ликвидации аварийных ситуаций;
 - разработка и регистрация ТУ;
 - проведение сертификационных испытаний
 - проведение испытаний, обследований, экспертиз с выдачей заключения.
- ✓ **Проведение исследовательских работ в области коррозии, электрохимии и материаловедения:**
 - автоклавные коррозионные и коррозионно-механические испытания и исследования материалов в водных и газовых средах (CO_2 , Ar, N_2 , H_2S) при температурах до 320 °C и давлениях до 160 атм любой продолжительности;
 - количественное экспресс-определение коррозионных показателей металлов, сплавов, покрытий, конструкционных материалов в водных, технологических средах, грунтах и атмосфере, в лабораторных, производственных и натурных условиях с использованием портативных высокочувствительных приборов и оригинальных методик;
 - определение коррозионности водно-органических охлаждающих жидкостей;
 - коррозионный мониторинг систем кондиционирования воздуха, тепло-водоснабжения в лабораторных и эксплуатационных условиях;
 - определение эффективности средств противокоррозионной защиты конструкционных материалов.
- ✓ **Услуги в области охраны интеллектуальной собственности и авторского права:**
 - регистрация товарных знаков;
 - регистрация промышленных образцов;
 - регистрация изобретений;
 - авторское право.
- ✓ **Разработка, выбор оптимальных технологий, поставка материалов для противокоррозионной защиты продукции машиностроения и производственных объектов:**
 - ингибиторов коррозии: летучих, для водных сред, кислотного травления, моющих, дезинфицирующих, пассивирующих составов, изолирующих покрытий, автоконсервантов, преобразователей ржавчины;
 - систем защитных лакокрасочных покрытий для металлоконструкций, находящихся в любом состоянии, при необходимости исключая абразивоструйную обработку путем использования ингибирующих грунтовок;
 - коррозионное обследование, производство противокоррозионных работ на промышленных объектах;
 - технологический аудит.

АНО «ЦНИИКС»
Россия, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29 стр. 2
Тел.: +7-985-776-10-21
E-mail: cartec-com@mail.ru
www.cartec-com.ru

КАТОДНАЯ ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ



ХИМСЕРВИС

— 1994 —

Компания «Химсервис» уже 30 лет разрабатывает и производит оборудование для катодной защиты от коррозии подземных трубопроводов и резервуаров, а также морских сооружений.

Продукция компании «Химсервис» выпускается под торговой маркой **МЕНДЕЛЕЕВЕЦ®**.

Продукция сертифицирована по требованиям ЕАЭС, ИНТЕРГАЗСЕРТ, ГАЗСЕРТ, ПАО «Транснефть» и имеет подтверждение Минпромторга РФ о производстве продукции на территории России.



30
лет

ЛУЧШЕЕ



ИР-2М
РЕГИСТРАТОР

НАДЕЖНОЕ



АНОДЫ
МАГНЕТИТОВЫЕ

Магнетитовые аноды «Менделеевец» включены в реестр инновационной продукции ПАО «Газпром»

НОВОЕ



ЛАЗЕРНАЯ
ОЧИСТКА
ПОВЕРХНОСТЕЙ

**КОМПАНИЯ «ХИМСЕРВИС» ГАРАНТИРУЕТ
СВОЕВРЕМЕННУЮ ПОСТАВКУ КАЧЕСТВЕННОГО
И СОВРЕМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ**

www.химсервис.com

8 (800) 201-44-77

op@ch-s.ru

Уважаемые коллеги!

Оргкомитет III Конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», посвященной памяти выдающегося ученого в области электрохимии и защиты от коррозии металлов и сплавов члена-корреспондента РАН Ю.М. Полукарова, приглашает Вас и Ваших коллег принять участие в работе Конференции, которая будет проходить 23-24 октября 2024 г. в Москве на базе Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.



Ю.М. Полукаров

На конференции планируется работа следующих секций.

1. Фундаментальные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов.
2. Прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов.
3. Защита металлов и обработка поверхности.
4. Современные электрохимические процессы и технологии.

Научная программа Конференции будет включать пленарные, ключевые и устные доклады. По итогам конференции будет издан Сборник тезисов. Материалы конференции также будут размещены на сайте РИНЦ (www.elibrary.ru). Кроме того, авторам докладов по решению Программного комитета будет предложена публикация расширенных материалов докладов в профильных журналах.

С более подробной информацией о Конференции Вы можете ознакомиться на официальном сайте www.polukarov.lsp.ru, где уже открыта регистрация участников.



**ПРАКТИКА
ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**PRAKTIKA
PROTIVOKORROZIONNOJ
ZASITY**

Том 29 № 3 2024 г.

ISSN 1998-5738 (Print)
ISSN 2658-6797 (Online)

Выходит 4 раза в год
Издается с 1996 года

Объединенный каталог «Пресса
России»

– индекс 87750, 88009

Журнал публикует материалы по
проблемам коррозионной защиты
оборудования энергетики,
промышленности, нефтегазодобычи;
экологии; энергосбережения;
прикладной электрохимии

После перехода в открытый доступ
материалы журнала распространяются
под лицензией CC BY (с сентября 2025 г.)

Учредитель
ООО «КАРТЭК»

Редакция
ООО «КАРТЭК»

Зарегистрирован Комитетом
Российской Федерации по печати

Свидетельство № 015777
от 26.02.1997 г.

Адрес Учредителя и Редакции:
РФ, 119071, г. Москва, Ленинский
проспект, дом 29, стр. 2
Почтовый адрес:
РФ, 119071, г. Москва, а/я 64
Тел. +7 (985) 776-10-21
E-mail: corrosion-protection@cartec-com.ru,
cartec-com@mail.ru
<http://www.corrosion-protection.ru>

© журнал «Практика
противокоррозионной защиты», 2024

Отпечатано в ООО «Типография КоПринт», РФ,
127411, г. Москва, шоссе Дмитровское, д.157, стр. 9
Тираж 1000 экз
Свободная цена

Редакционная коллегия

Акользин Андрей Павлович (главный редактор),
доктор технических наук, профессор, генеральный директор,
ООО «КАРТЭК», г. Москва, Российская Федерация

Поляков Николай Анатольевич (зам. главного редактора),
кандидат химических наук, директор, АНО «ЦНИИКС»,
заведующий лабораторией, Институт физической химии и
электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Российская
Федерация

Абрашов Алексей Александрович, кандидат технических
наук, доцент, Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская
Федерация

Алиев Тофиг Аббасали оглы, доктор химических наук,
профессор, член-корреспондент Национальной Академии
Наук Азербайджана, директор, Институт природных ресурсов
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
г. Нахчыван, Азербайджанская Республика

Андреев Николай Николаевич, доктор химических наук,
заведующий лабораторией, Институт физической химии
и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва,
Российская Федерация

Ануфриев Николай Геннадиевич, кандидат химических
наук, ведущий научный сотрудник, Институт физической
химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва,
Российская Федерация

Бугай Дмитрий Ефимович, доктор технических наук,
профессор, Уфимский государственный нефтяной
технический университет, г. Уфа, Российская Федерация

Вагапов Руслан Кизитович, доктор технических наук,
начальник лаборатории, Корпоративный научно-технический
центр коррозионного мониторинга и защиты от коррозии
ООО «Газпром ВНИИГАЗ», г. Москва, Российская Федерация

Гройсман Алик, кандидат химических наук, преподаватель-
консультант, Технион (Израильский технологический
институт), г. Хайфа, Израиль

Есенов Ермухамед Кудабиевич, доктор технических наук,
профессор, академик Казахской Национальной академии
естественных наук, Южно-Казахстанский университет имени
М. Ауэзова, г. Шымкент, Республика Казахстан

Калужина Светлана Анатольевна, доктор химических наук,
профессор, Воронежский государственный университет,
г. Воронеж, Российская Федерация

Минеева Надежда Яковлевна, доктор географических
наук, профессор, Государственный университет по
землеустройству, г. Москва, Российская Федерация

Тимонин Виктор Алексеевич, доктор химических наук,
профессор, Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская Федерация

Фам Зуи Нам, кандидат химических наук, заместитель
Генерального директора по науке, Российско-Вьетнамский
Тропический научно-исследовательский и технологический
центр (Тропический центр), г. Ханой, Вьетнам

Заведующая редакцией

Акользина Алла Викторовна, кандидат технических наук,
ООО «КАРТЭК», г. Москва, Российская Федерация

Выпускающий редактор

Наркевич Екатерина Николаевна

Технический редактор

Глухов Вячеслав Геннадьевич



THEORY AND PRACTICE OF CORROSION PROTECTION

Volume 29 Issue 3 2024

ISSN 1998-5738 (Print)

ISSN 2658-6797 (Online)

4 issues per year

Published 1996 – present

**“Press of Russia” United Catalogue
– indices 87750, 88009**

The journal publishes materials on the problems of corrosion protection of equipment of industry, energy, oil and gas production; ecology; energy saving; applied electrochemistry

After transition to open access, the journal materials are distributed under a CC BY license (since september 2025)

Founder

CARTEC, LLC

Editorial Board

CARTEC, LLC

Registered by Press Committee of the Russian Federation

License No. 015777

issued 26.02.1997

Address of the Founder and Editorial Board:
bld. 2, 29, Leninskii av.,

Moscow, 119071, Russian Federation

Postal address:

PO Box 64, Moscow, 119071, Russian Federation

Tel.: +7(985) 776-10-21

E-mail: corrosion-protection@cartec-com.ru,

cartec-com@mail.ru

<http://www.corrosion-protection.ru>

© “Theory and Practice of Corrosion Protection”, journal, 2024

Printed by CoPrint Printing House LLC, bld. 9, 157,
Dmitrovskoe highway, Moscow, 127411, Russian Federation

Circulation 1000 copies

Free price

Editorial Board

Andrey P. Akol'zin (editor-in-chief),

Doctor of Technical Sciences, Professor, CEO of CARTEC, LLC,
Moscow, Russian Federation

Nikolay A. Polyakov (deputy editor-in-chief), Ph.D. in Chemistry,

Director of Independent Non-Profit Organization “Central Research Institute for Corrosion and Certification”, Head of Laboratory, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Alexey A. Abrashov, Ph.D. in Technical Sciences, assistant

professor, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Tofiq A. Aliyev, Doctor of Chemistry, Professor, Corresponding

Member of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Director of the Institute of Natural Resources of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Nakhchivan, Republic of Azerbaijan

Nikolay N. Andreev, Doctor of Chemistry, Head of Laboratory,

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Nikolay G. Anufriev, Ph.D. in Chemistry, leading researcher,

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Dmitry E. Bugai, Doctor of Technical Sciences, Professor, Ufa

State Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation

Ruslan K. Vagapov, Doctor of Technical Sciences, Head of

laboratory of the Corporate Scientific and Technical Center for Corrosion Monitoring and corrosion protection OOO Gazprom VNIIGAZ, Moscow, Russian Federation

Alec Groysman, Ph.D. in Chemistry, lecturer-consultant, Technion

(Israel Institute of Technology), Haifa, Israel

Ernuhamed K. Yesenov, Doctor of Technical Sciences, Professor,

Academician of the Kazakhstan National Academy of Natural Sciences, South Kazakhstan University named after M. Auezov, Shymkent, Republic of Kazakhstan

Svetlana A. Kaluzhina, Doctor of Chemistry, Professor, Voronezh

State University, Voronezh, Russian Federation

Nadezhda Ya. Mineeva, Doctor of Geography, Professor, State

University of Land Use Planning, Moscow, Russian Federation

Viktor A. Timonin, Doctor of Chemistry, Professor, Dmitry

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Duy Nam Pham, Ph.D. in Chemistry, Deputy General Director for

science, Russian-Vietnamese Tropical Research and Technology Centre, Hanoi, Vietnam

Managing Editor

Alla V. Akol'zina, Ph.D. in Technical Sciences, CARTEC, LLC,
Moscow, Russian Federation

Copy Editor

Ekaterina N. Narkevich

Setting and Design

Vyacheslav G. Glukhov



В номере:

**ОБОРУДОВАНИЕ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ И НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ –
КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА**

Р.К. Вагапов, К.А. Ибатуллин

Методические аспекты исследования агрессивности пластовых сред и условий подземных хранилищ газа по отношению к скважинному оборудованию и трубопроводам..... 7

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

В.А. Брыксина, Л.Е. Цыганкова, Н.А. Курьято

Использование просроченного препарата Anaprilin против коррозии углеродистой стали..... 21

**ОБОРУДОВАНИЕ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ И ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ – КОРРОЗИЯ
И ЗАЩИТА**

О.Ю. Милованов, Д.В. Климов, С.Н. Кузьмин, С.В. Григорьев, К.И. Милованов

О технологии повышения эффективности и надежности котлов, сжигающих биоотходы в кипящем слое инертного материала..... 32

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ – ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

И.Н. Ганиев, С.С. Савдуллоева, С.У. Худойбердизода, Дж.Х. Джайлоев

Потенциостатическое исследование алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин с лантаном в среде водного раствора NaCl..... 41

ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Н.А. Ершова, Н.А. Поляков

Электролит радионуклидного никелирования полной выработки..... 50

СЕРТИФИКАЦИЯ..... 63

ВНИМАНИЮ АВТОРОВ

Информация по подготовке статей размещена на сайте:
<http://www.corrosion-protection.ru>.

Редакция журнала не несет ответственность за
достоверность информации рекламных материалов



Contents:

EQUIPMENT FOR OIL AND GAS PRODUCTION AND OIL AND GAS PROCESSING – CORROSION AND PROTECTION

Ruslan K. Vagapov, Konstantin A. Ibatullin

Methodological Aspects of Studying the Aggressiveness of Reservoir Media and the Conditions of Underground Gas Storage Facilities in Relation to Well Equipment and Pipelines..... 7

MATERIALS AND EQUIPMENT FOR CORROSION PROTECTION

Viktoriya A. Bryksina, Liudmila E. Tsygankova, Nikolay A. Kur'yato

The Use of Expired Drug Anaprilin Against Corrosion of Carbon Steel..... 21

THERMAL POWER AND HEAT SUPPLY EQUIPMENT – CORROSION AND PROTECTION

Oleg Yu. Milovanov, Dmitry V. Klimov, Sergey N. Kuzmin, Sergey V. Grigoriev, Kirill I. Milovanov

On the Technology of Increasing the Efficiency and Reliability of Boilers Burning Biowaste in a Fluidized Bed of Inert Material..... 32

CORROSION AND CORROSION PROTECTION – GENERAL ISSUES

Izatullo N. Ganiev, Salima S. Savdulloeva, Saidmiri U. Khudoiberdizoda, Jamshed H. Dzhayloev

Potentiostatic Study of Aluminum Alloy AlMg5.5Li2.1Zr0.15 Type Duralumine with Lanthanum in an Aqueous Solution of NaCl..... 41

APPLIED ELECTROCHEMISTRY

Nadezhda A. Ershova, Nikolay A. Polyakov

Fully Developed Radionuclide Nickel Plating Electrolyte 50

SERTIFICATION..... 63

ATTENTION TO AUTHORS

Information on the preparation of articles is posted on the website:
<http://www.corrosion-protection.ru>.

The editorial board of the journal is not responsible for the accuracy of the information of advertising materials



Подписка на 2025 год начинается!

Уважаемые коллеги!

Мы были бы рады видеть Вас в числе подписчиков журнала «Практика противокоррозионной защиты». Подписаться на журнал можно во всех отделениях связи России и стран СНГ:

- объединенный каталог «Пресса России»
– индекс 87750, 88009.

Стоимость годовой подписки печатной версии – 6600 рублей, в том числе НДС (10%). Подписная цена включает стоимость доставки.

Стоимость годовой подписки электронной версии журнала – 7200 рублей, в том числе НДС (20%).

Вы также можете оформить подписку в редакции, для этого позвоните по телефону (985) 776-10-21.

ВНИМАНИЮ АВТОРОВ

Журнал «Практика противокоррозионной защиты» входит в утвержденный ВАК Министерства науки и образования РФ перечень научных журналов и изданий, выпускаемых в Российской Федерации, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций по всей номенклатуре химических и химико-технологических специальностей, а также входит в международные базы данных Chemical Abstracts Service (CAS) и Ulrich's Periodicals Directory.



**ОБОРУДОВАНИЕ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ
И НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ –
КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА**

**EQUIPMENT FOR OIL AND GAS
PRODUCTION AND OIL AND GAS
PROCESSING – CORROSION AND
PROTECTION**

Тип статьи: научная, оригинальная

Articale type: original

<https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.113.3-1>

**Методические аспекты исследования агрессивности пластовых сред
и условий подземных хранилищ газа по отношению к скважинному
оборудованию и трубопроводам**

Р.К. Вагапов[✉], К.А. Ибатуллин

ООО «Газпром ВНИИГАЗ»,

РФ, 142717, Московская обл, г.о. Ленинский, пос. Развилка, ул. Газовиков, зд. 15, стр. 1

e-mail: R_Vagapov@vniigaz.gazprom.ru

Аннотация. Газ, закачиваемый или отбираемый из подземных хранилищ, может содержать коррозионно-активные, по отношению к стальным объектам, диоксид углерода или сероводород. Однако до последнего времени опасности внутренней коррозии на подземных хранилищах газа практически не уделялось внимания. Целенаправленных исследований по стойкости таких стальных объектов, которые бы учитывали особенности их эксплуатации, ранее не проводилось. В связи с тем, что важным аспектом для получения достоверных данных является корректный выбор методов исследования, были выработаны и применены методические подходы для изучения основных агрессивных факторов путем анализа эксплуатационных параметров на подземных хранилищах газа. Основной задачей была апробация методов исследований стойкости материального исполнения и состава осадков, образующихся в результате воздействия на стальное оборудование и трубопроводы коррозионно-активных компонентов газа. Дальнейшее сравнение полученных данных с эксплуатационными характеристиками позволило определить механизмы разрушения стальных объектов на подземных хранилищах газа. Были проведены изучение и обработка основных эксплуатационных условий (температуры, давления, содержания сероводорода и диоксида углерода), анализ осадков методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции, металлографические исследования стали. Предложенные ООО «Газпром ВНИИГАЗ» методические подходы позволяют объективно оценивать динамику изменения во времени температуры, давления и содержания сероводорода и диоксида углерода с последующим определением парциальных давлений этих газов и предварительной оценкой потенциальной коррозионности сред на подземных хранилищах газа. Анализ материалов труб или оборудования дает возможность определить степень влияния особенностей микроструктуры на общее или локальное течение коррозии. Исследование морфологии осадков позволяет проследить развитие процессов внутренней коррозии. Проведенный ООО «Газпром ВНИИГАЗ» комплекс исследований дает возможность выработать и подобрать необходимые меры по снижению опасности внутренней коррозии стальных газопроводов и оборудования подземных хранилищ газа.

Ключевые слова: эксплуатационные условия, газопровод, диоксид углерода, сероводород, осадки на металле, металлография стали, внутренняя коррозия

Для цитирования: Вагапов Р.К., Ибатуллин К.А. Методические аспекты исследования агрессивности пластовых сред и условий подземных хранилищ газа по отношению к скважинному оборудованию и трубопроводам // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 3. – С. 7-20. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.113.3-1>

Статья получена 19.03.2024. Принята к публикации 27.04.2024. Опубликовано 01.09.2024.

Конфликт интересов. Вагапов Р.К. является членом редакционной коллегии журнала «Практика противокоррозионной защиты» с 2023 г., но не имеет отношения к решению опубликовать данную статью. Статья прошла принятую в журнале процедуру рецензирования. Об иных конфликтах интересов авторы не заявляли.

**Methodological Aspects of Studying the Aggressiveness of Reservoir
Media and the Conditions of Underground Gas Storage Facilities
in Relation to Well Equipment and Pipelines**

Ruslan K. Vagapov[✉], Konstantin A. Ibatullin

LLC Gazprom VNIIGAZ,

15, bld. 1, Gazovikov st., Razvilka, Leninsky municip., Moscow region, 142717, Russian Federation

e-mail: R_Vagapov@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. Gas injected or withdrawn from underground gas storage facilities may contain carbon dioxide or hydrogen sulfide, which are corrosive to steel objects. However, until recently, virtually no attention was paid to the danger of internal corrosion in underground gas storage facilities. There have been no targeted studies on the durability of such steel objects that would take into account the peculiarities of their operation. Due to the fact that an important aspect for obtaining reliable data is the correct choice of research methods, methodological approaches have been developed and applied to study the main aggressive factors by analyzing operational parameters in underground gas storage facilities. The main task was to test methods for studying the durability of material design and the composition of sediments formed as a result of exposure of steel equipment and pipelines to corrosive gas components. Further comparison of the obtained data with operational characteristics made it possible to determine the mechanisms of destruction of steel objects in underground gas storage facilities. The study and processing of basic operating conditions (temperature, pressure, hydrogen sulfide and carbon dioxide content), analysis of precipitations using scanning electron microscopy and X-ray diffraction, and metallographic studies of steel were carried out. The methodological approaches proposed by Gazprom VNIIGAZ LLC make it possible to objectively assess the dynamics of changes over time in temperature, pressure and content of hydrogen sulfide and carbon dioxide, followed by the determination of the partial pressures of these gases and a preliminary assessment of the potential corrosivity of environments in underground gas storage facilities. Analysis of pipe or equipment materials makes it possible to determine the degree of influence of microstructure features on the general or local course of corrosion. Studying the morphology of sediments allows us to trace the development of internal corrosion processes. A set of studies carried out by Gazprom VNIIGAZ LLC makes it possible to develop and select the necessary measures to reduce the risk of internal corrosion of steel gas pipelines and equipment of underground gas storage facilities.

Keywords: operating conditions, gas pipeline, carbon dioxide, hydrogen sulfide, precipitations on metal, steel metallography, internal corrosion

For citation: Vagapov, R. K., Ibatullin, K. A. (2024). Methodological Aspects of Studying the Aggressiveness of Reservoir Media and the Conditions of Underground Gas Storage Facilities in Relation to Well Equipment and Pipelines. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 29(3), 7-20. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.113.3-1>

Received March 19, 2024. Accepted for publication April 27, 2024. Published September 01, 2024.

Conflict of interest. Vagapov R.K. has been a member of the editorial board of the journal "Theory and Practice of Corrosion Protection" since 2023, but was not involved in the decision to publish this article. The article passed the journal's peer review procedure. The authors declared no other conflicts of interest.

Введение

Подземные хранилища газа (ПХГ) являются важным элементом в газотранспортной системе в процессе снабжения потребителей природным газом. Система отечественных и зарубежных ПХГ достаточно обширна и имеет давнюю историю развития [1, 2]. Как показал проведенный нами анализ [3], проблеме коррозионной агрессивности эксплуатационных условий ПХГ практически не уделялось никакого внимания. Только в последние годы начали появляться научные исследования, посвященные коррозионному разрушению на ПХГ по причине агрессивности эксплуатационных сред [3-5].

Среди основных коррозионно-опасных факторов, присутствующих на нефтегазовых объектах, следует отметить наличие агрессивных неуглеводородных компонентов, а именно диоксида углерода (CO_2) и/или сероводорода (H_2S), вынос пластовой воды вместе с флюидами или конденсация пленки влаги из-за перепада температур при выходе газа из пласта, повышенные

температуры и давления, использование технологических жидкостей или др. [6]. При рассмотрении условий эксплуатации ПХГ можно отметить, что все данные факторы, способствующие развитию процессов внутренней коррозии стальных оборудования и газопроводов, имеют место. Например, CO_2 может присутствовать в закачиваемом в ПХГ магистральном газе. Заметим, что с учетом возможности использования CO_2 в качестве буферного компонента для поддержания пластового давления при хранении метана в подземных геологических резервуарах [7], его содержание в откачиваемом газе может быть и выше, чем при закачке. Такое технологическое использование CO_2 на ПХГ для замещения буферного объема метана является одним из способов его утилизации, снижая эмиссию CO_2 в атмосферу [8, 9]. Попадание H_2S в ПХГ может быть обусловлено закачкой либо попутного нефтяного газа [10-12], либо газа из угольных пластов. Присутствие обоих коррозионно-агрессивных газов (H_2S и CO_2)

в продукции ПХГ способно спровоцировать при выносе вместе с газом попутных вод из пласта коррозию стали [3, 6, 11].

Отмеченные выше условия образования конденсационной влаги тоже могут создаваться на ПХГ [13]. Подкисление водных сред при использовании технологических жидкостей, например, кислотных составов [14], способно интенсифицировать коррозионные процессы.

Одним из способов оценки коррозионной активности эксплуатационных сред является моделирование и проведение испытаний. Ранее нами был предложен и апробирован комплекс таких испытаний [3], который наиболее оптимально имитирует вышеуказанные агрессивные факторы на ПХГ. К ним можно отнести условия постоянного и переменного смачивания внутренней стальной поверхности оборудования и газопроводов в присутствии коррозионных компонентов [15, 16]. Однако существуют и другие способы оценки коррозионной опасности рабочих условий ПХГ по отношению к стальным объектам, которые ранее либо не изучались, либо не получили должного рассмотрения.

Целью данной работы является апробация методических подходов по исследованию основных факторов (эксплуатационных параметров, стойкости материального исполнения, коррозионных осадков), влияющих на разрушение объектов ПХГ из-за внутренней коррозии.

Методика

Исследование морфологии осадков выполняли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JCM-7000 (Jeol, Япония), снабженном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром для количественного анализа их элементного состава путём интегрального сканирования. Для получения изображений на СЭМ применяли детекторы в режиме сканирования вторичных электронов.

Съёмка методом рентгеновской дифракции (XRD) проводилась на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific (Escan) SARL, Швейцария) с вертикальной θ - θ геометрией Брэгга – Брентано. Использовалась рентгеновская трубка с медным анодом ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, режим

работы трубки $U=40$ kV, $I=30$ mA). Регистрация квантов дифрагированного рентгеновского излучения осуществлялась позиционно-чувствительным детектором MYTHEN2 R 1D. Кристаллические фазы идентифицировали путем сравнения рефлексов, полученных от исследуемого образца, с эталонными дифрактограммами соединений из международной базы дифракционных стандартов ICDD PDF-2 Release 2014. Соотношение кристаллических фаз определяли по методу Ритвельда. Использовали программные комплексы Crystallographica Search-Match version 3.1.0.2 и Siroquant version 3.0.

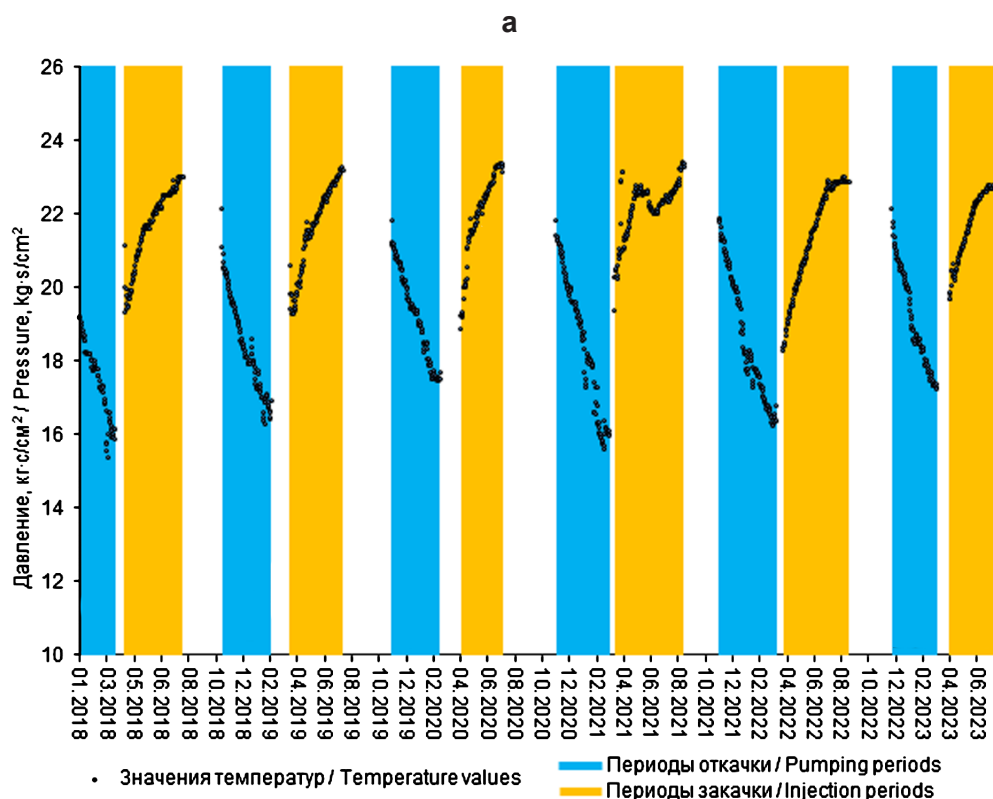
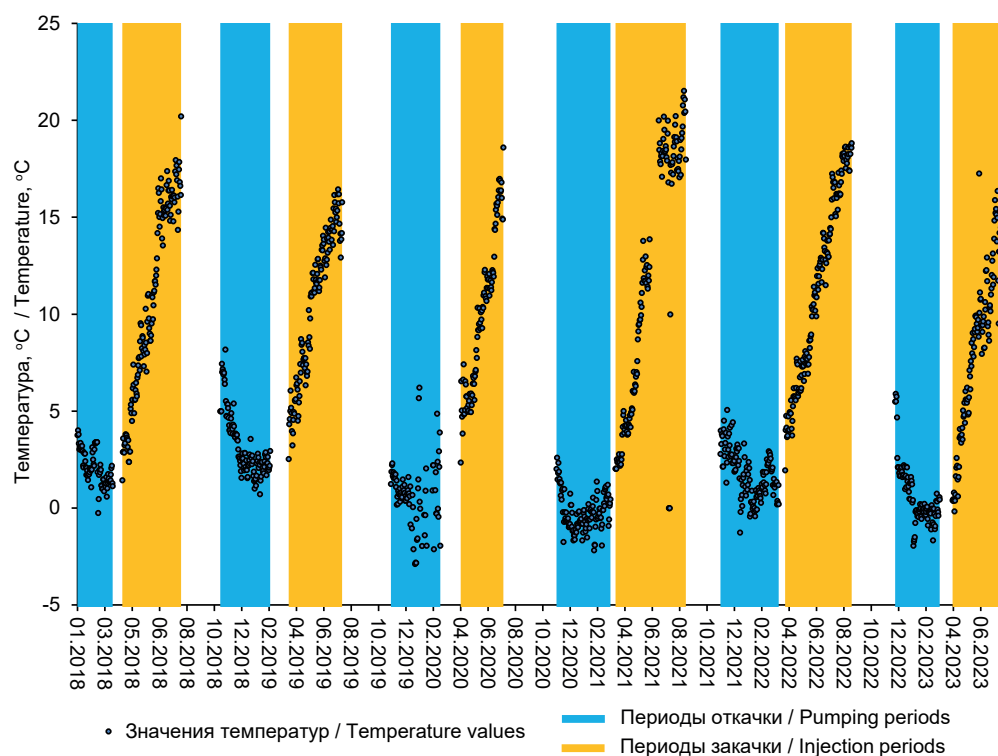
Металлографические исследования были выполнены согласно методам, описанным ранее в [17].

Результаты и их обсуждение

Агрессивность условий любого нефтегазового объекта, в том числе и ПХГ, определяется режимами их эксплуатации и составом флюидов, которые могут содержать коррозионные компоненты. Помимо эксплуатационных параметров, ценную информацию при определении причин и факторов, влияющих на внутреннюю коррозию, могут оказать исследования стальной трубы (при наступлении коррозионных последствий в виде утонения стенки или ее разрушения) и анализ осадков, образовавшихся на трубной поверхности. Рассмотрим методические подходы по изучению этих факторов в условиях коррозии на ПХГ.

Эксплуатационные параметры

Работа ПХГ имеет циклический характер, связанный с периодами закачки/откачки газа [18]. Такая цикличность их эксплуатации влияет как на основные рабочие параметры (температуру и давление), так и на содержание агрессивных компонентов в газе, которые способны сказаться на коррозионных процессах внутри скважинного оборудования и газопроводов. На *рис. 1* и *2* представлены примеры типичных для большинства ПХГ диаграмм по этим параметрам. В связи с этим, для получения достоверных данных важным является исследование основных коррозионно-опасных факторов в динамике их изменения на протяжении закачки/



b

Рис. 1. Диаграмма изменения температуры (а) и давления (б) на ПХГ в период откачки и закачки газа

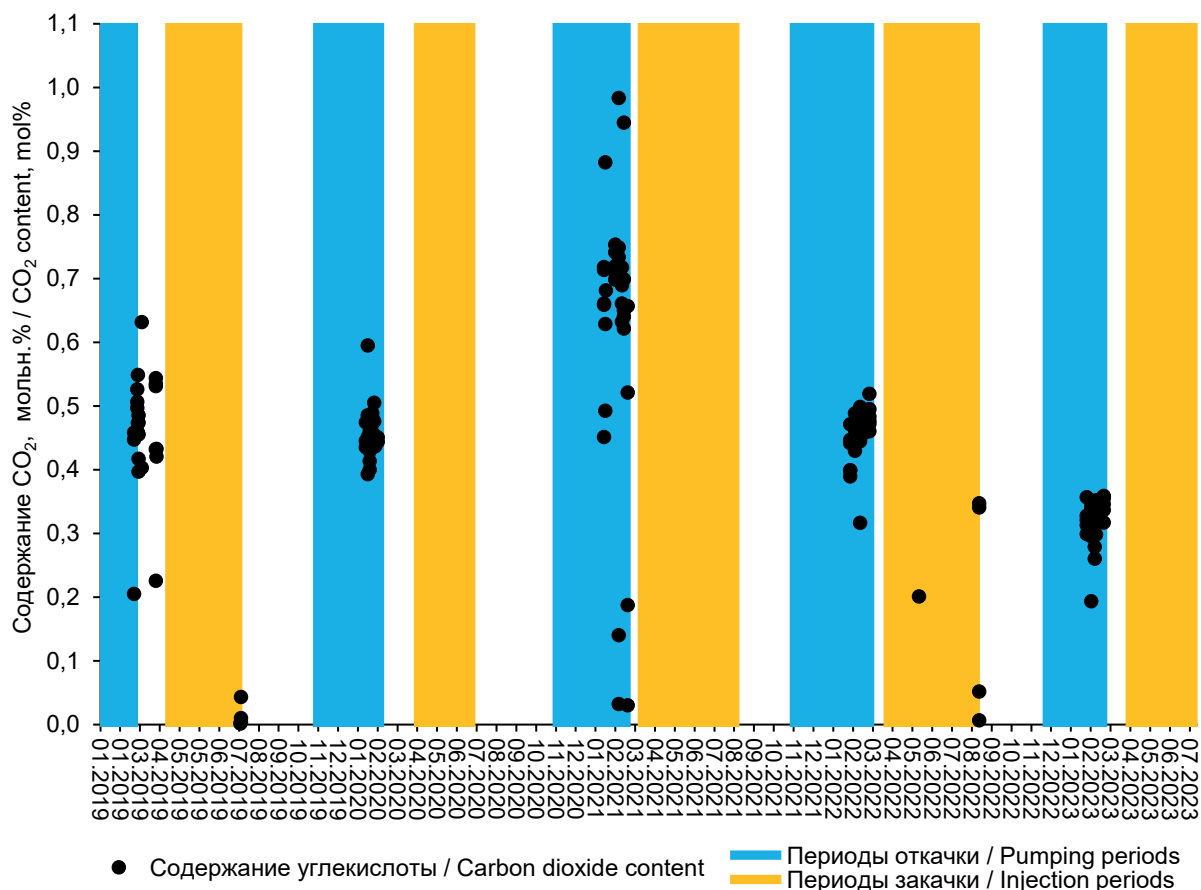
Fig. 1. Diagram of changes in temperature (a) and pressure (b) at the underground gas storage facility during the period of gas pumping and injection

откачки в течение не менее чем 4-5 лет. При оценке внутренней коррозии используют максимальные значения этих факторов. Однако следует учитывать эксплуатационные особенности ПХГ. Температура при закачке газа в ПХГ (рис. 1а), конечно, выше (до 22 °С), но поставляемый магистральный газ подготовлен по точке росы. Поэтому эти температурные режимы будут неагрессивными из-за отсутствия условий для выпадения влаги, основного интенсификатора коррозии. Для коррозионной оценки следует выбирать условия откачки газа, когда температура в газопроводе не превышает 8 °С (рис. 1а). Если значение температуры будет таким низким, то оно не будет сказываться на скорости коррозии. В противном случае, при температурных режимах, превышающих 25...30 °С, протекание внутренней коррозии будет этим сильно стимулироваться.

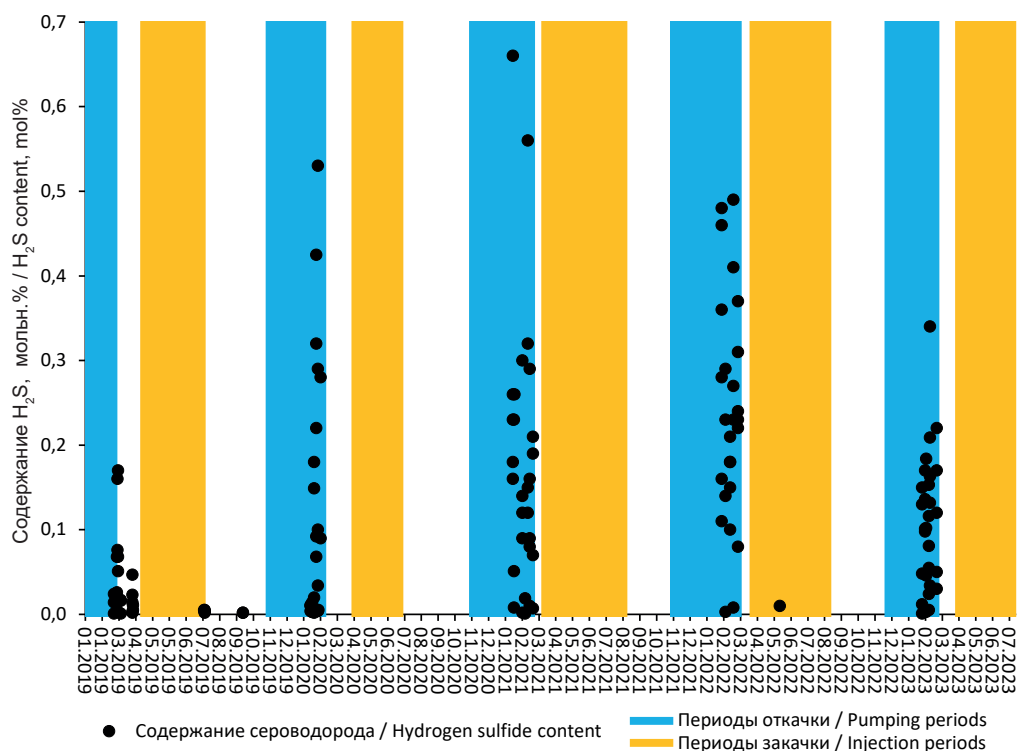
Давление внутри газопроводов сказывается на коррозии не напрямую, а посредством парциальных давлений CO_2 и/или H_2S , превышение которых может привести к началу и развитию разрушения газопроводов

по углекислотному или сероводородному механизмам. Так же, как и при оценке температуры, целесообразным будет использование данных по давлениям при откачке газа. Видно (рис. 1b), что давления при закачке/откачке газа из ПХГ будут иметь схожий порядок максимальных значений (до 22 кгс/см²).

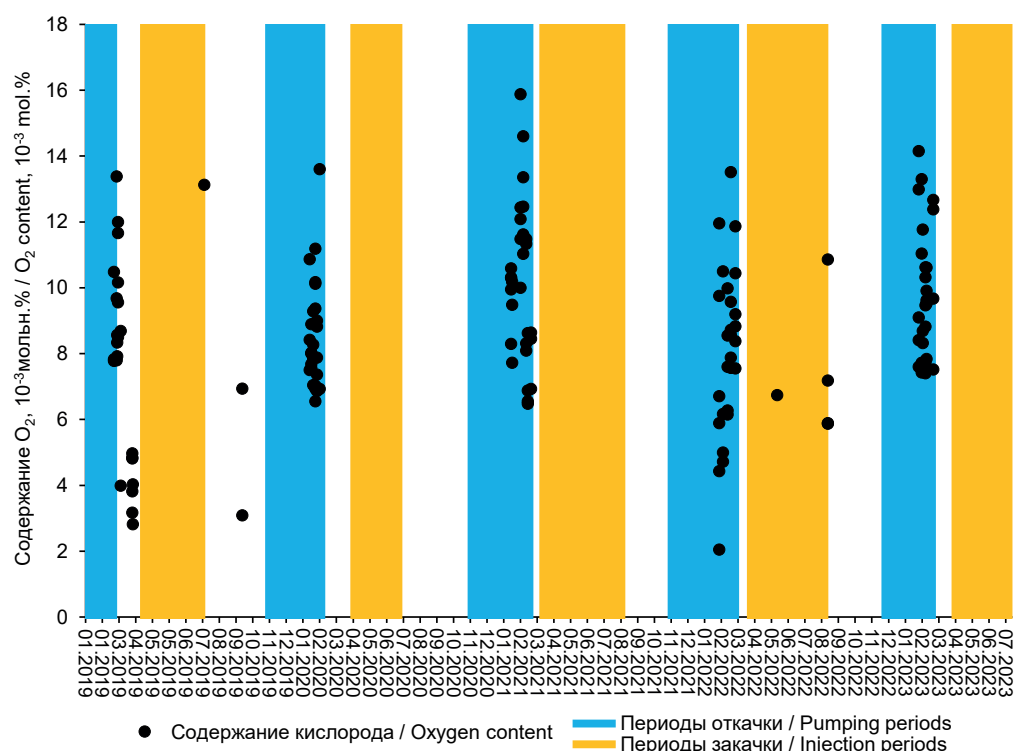
Присутствие и содержание агрессивных CO_2 и H_2S имеет важное значение при оценке коррозионной агрессивности. Наибольшая их концентрация присутствует при откачке газа (рис. 2а и 2b). При закачке в ПХГ будет наблюдаться наличие CO_2 (рис. 2а), т.к. он может присутствовать в магистральном газе (до 2,4% мольн.). С другой стороны, газ, закачиваемый в ПХГ с H_2S -содержащих месторождений, не должен содержать H_2S , т.к. осуществляется очистка от него при газопереработке [3]. Как было отмечено выше, в газовых средах, сопутствующих нефтяным месторождениям или угольным пластам, среди серосодержащих соединений может присутствовать коррозионно-активный H_2S [3, 10-12]. Видно (рис. 2b), что при закачке H_2S практически отсутствует, но содер-



a



b



c

Рис. 2. Диаграмма содержания CO_2 (a), H_2S (b) и кислорода (c) при подземном хранении газа в период его откачки и закачки

Fig. 2. Diagram of the content of CO_2 (a), H_2S (b) and oxygen (c) during underground gas storage during the period of pumping and injection

жится в откачиваемом газе. Концентрация кислорода (O_2) в газе на ПХГ должна быть минимальна и требует контроля. Присутствие O_2 может сильно интенсифицировать коррозионные процессы. В закачиваемом в ПХГ магистральном газе O_2 , хоть и минимально, но все же присутствует (рис. 2с). Для предотвращения кислородной коррозии его содержание в откачиваемом газе должно оставаться таким же незначительным, как и при его закачке.

Содержащиеся в откачиваемом газе CO_2 или H_2S , растворяясь в сопутствующей воде, могут провоцировать проявления внутренней коррозии. В этом случае возможность коррозионного разрушения объектов ПХГ будет зависеть от превышения парциальными давлениями CO_2 или H_2S опасного уровня, который составляет 0,02 и 0,00015 МПа соответственно.

Материальное исполнение

Анализ свойств стали применительно к конкретным агрессивным условиям эксплуатации позволяет определить причины нестойкости металлических инфраструктурных конструкций объектов ПХГ. Состояние разрушенной стальной поверхности позволяет оценить степень и активность коррозионного воздействия на материал. На рис. 3 представлен внешний вид внутренней поверхности газопровода после эксплуатации в условиях продолжительного воздействия малых количеств H_2S , содержащегося в извлекаемом из ПХГ газе. Следует отметить, что нередко содержание H_2S , например, в нефтяном газе, может быть незначительным (на грани порогового значения, определяемого применяемыми методами по анализу состава газа) и даже ниже определяемого порога. В [12] приводятся данные, когда в пробах нефтяного газа с одного и того же объекта в разные периоды времени H_2S то присутствовал, то отсутствовал. Однако, несмотря на малые содержания, H_2S способен приводить к общим коррозионным потерям. Как видно на рис. 3а, на исследованном образце наблюдается разнотолщинность (от 3,76 до 6,23 мм) и существенное утонение стенки трубы в отдельных местах. Дополнительно стоит отметить выявленные после удаления продуктов коррозии неровности

на стальной поверхности (рис. 3б), связанные с развитием на большей части образца стали локальных дефектов в виде коррозионных язвенных поражений (рис. 3с).

Стойкость сталей в эксплуатационных условиях нефтегазовых объектов в наибольшей степени определяется их микроструктурой [17, 19]. Наличие микроструктурных особенностей в стали может способствовать гетерогенности на ее поверхности, которая приводит к зарождению и усилению коррозионного разрушения материала труб в CO_2 - или H_2S -содержащих средах. В связи с этим результаты металлографических исследований могут дать важную информацию по возможности и причинам разрушения газопроводов.

Исследования образца (рис. 3) показали, что по химическому составу сталь соответствует марке Ст20. Микроструктура у данного стального образца представляет собой феррито-перлитную смесь, типичную для этой марки стали. Одной из причин возникновения гетерогенности на поверхности стали может быть неравномерное распределение этих ферритных и перлитных фаз. Такая ситуация, когда будет иметь место совместное расположение значительных областей, занятых либо только ферритом, либо только перлитом, будет приводить к выраженной полосчатости микроструктуры стали и, соответственно, к потенциальной опасности развития коррозии. Однако, как было установлено, у данного образца (рис. 3) полосчатость микроструктуры низкая.

Еще одним из микроструктурных факторов, способных привести к локализации дефектов на поверхности стали, является присутствие неметаллических включений [20]. Эти включения, из-за гетерогенности по отношению к остальной части стальной поверхности, становятся центрами зарождения локальных коррозионных дефектов. При этом вся точечная коррозия будет происходить вокруг таких включений, когда они и окружающая их стальная матрица частично или полностью растворяются [21]. Как показали исследования, в образце стали (рис. 3) неметаллические включения представлены преимущественно сульфидами с небольшим присутствием оксидов и силикатов. По-видимому, именно эти включения и

явились причиной образования локальных дефектов на образце стали (рис. 3с).

Анализ осадков

Итоговую оценку механизма разрушения и степени влияния агрессивных факторов (CO_2 или H_2S) позволяет установить анализ осадков на внутренней поверхности газо-

провода. Образовавшиеся на стали продукты коррозии оставляют след от воздействия основных эксплуатационных параметров [22]. Таким образом, исследование их состава дает возможность оценить влияние коррозионных факторов на механизмы внутреннего разрушения стальных трубопроводов и объектов ПХГ.

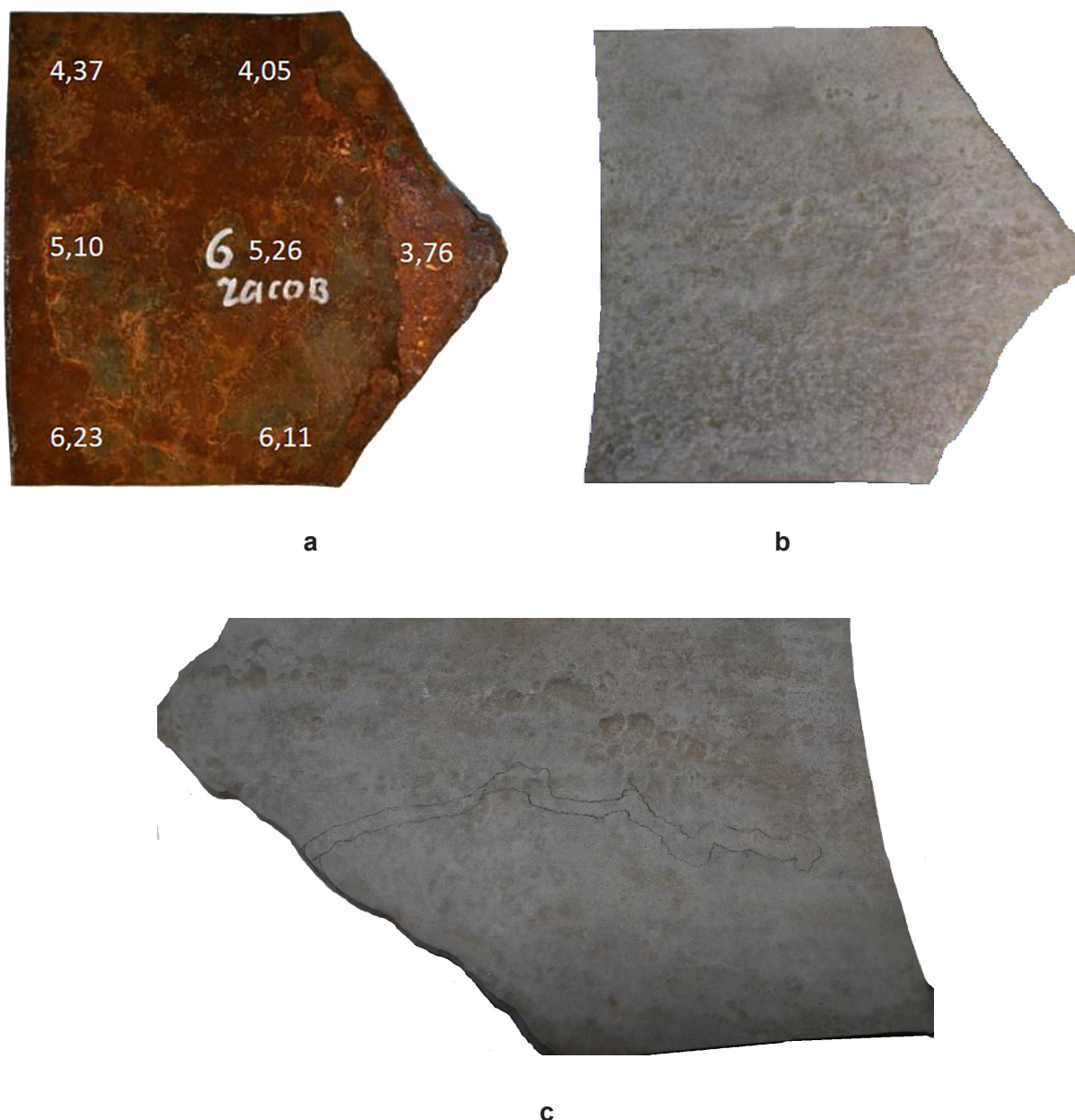


Рис. 3. Внешний вид внутренней поверхности образца стали с газопровода на ПХГ до (а) и после (b, c) очистки от осадка продуктов коррозии (значения остаточной толщины стенки трубы указаны в мм)

Fig. 3. External view of the inner surface of a steel sample from a gas pipeline to underground gas storage facility before (a) and after (b, c) cleaning of corrosion products from sediment (the values of the residual pipe wall thickness are indicated in mm)

На рис. 4 представлены осадки, сформировавшиеся в верхней и нижней частях газопровода ПХГ. В верхней части трубы осадок (рис. 4а) сформировался при преимущественном воздействии газа и капельной влаги (при наличии термобарических условий для ее конденсации), а в нижней (рис. 4д) – в присутствии постоянного воздействия пластовой воды, выносимой из скважины ПХГ вместе с газом. Видно, что в газовой фазе наверху трубы образовался более монолитный осадок (рис. 4а), чем по нижней образующей газопровода, где сформировался осадок из отдельных крупинок (рис. 4д). Эти данные подтверждают и результаты СЭМ для осадков с верхнего (рис. 4б, с) и нижнего (рис. 4е, ф) трубных пространств. Качественное и количественное исследование методом СЭМ проводилось в нескольких различных областях обоих осадков. СЭМ-анализ показал, что содержание основных элементов в осадке с верхней образующей трубы находится в следующих диапазонах (% масс.): Fe (68,61...75,58), O (20,07...27,66), S (0,52...2,28). В другом осадке, отобранном из нижней части газопровода, эти же элементы являются основными и их содержание находится в следующих диапазонах (% масс.): Fe (51,49...63,28), O (10,20...28,89), S (11,83...23,87).

СЭМ-анализ позволил оценить только элементный состав осадков в разных частях стальной поверхности трубы. Для определения типа химических соединений, из которых они состоят, был использован метод XRD. В дополнение к ранее рассмотренному в [3] осадку из верхней части трубы, который состоит на 80% из кристаллических и на 20% из рентгеноаморфных соединений, также был проанализирован методом XRD слой отложений с низа трубного пространства (табл.). Осадок, сформировавшийся в нижней части трубы, в меньшей степени (на 70%) включает в себя кристаллические вещества, остальное (30%) – рентгеноаморфные соединения. Результаты показывают, что в обоих осадках присутствуют α -сера (S_8) и разные модификации сульфида железа. Это подтверждает, что механизм коррозионного разрушения данного газопровода ПХГ имел сероводородную

природу. Карбонатов железа, основных продуктов углекислотной коррозии, в осадках не обнаружено. В обоих осадках в разных количествах были обнаружены акаганеит ($\beta\text{-FeO(OH)}$) и гётит ($\alpha\text{-FeO(OH)}$).

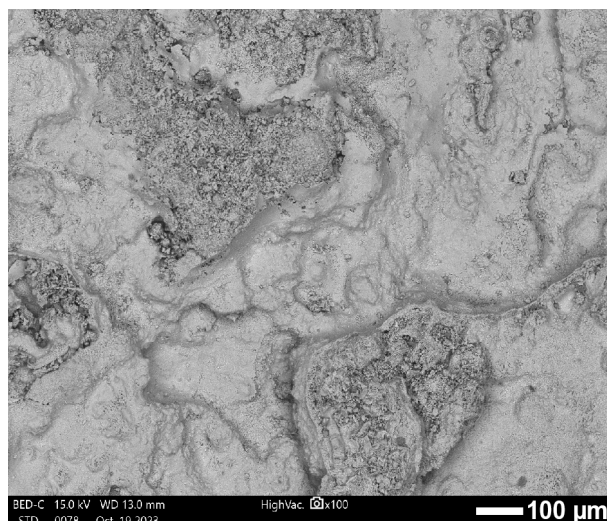
Заметим, что разные формы сульфида железа могут претерпевать ряд модификаций, в том числе и при химическом взаимодействии между собой или с самим H_2S . Известно [23], что макинавит (FeS) является одним из первых соединений, образующихся при контакте H_2S со сталью в процессе сероводородной коррозии. Его присутствие (3% FeS) в осадке из верхней образующей трубы (табл.) свидетельствует, что процесс внутренней коррозии продолжал протекать в газопроводе. По-видимому, по нижней части трубы при постоянном контакте с выносимой пластовой водой макинавит мог прореагировать с образованием других серосодержащих соединений. В наибольшем содержании они представлены в обеих фазах в виде грейгита (Fe_3S_4), формы сульфида железа, способной образоваться при трансформации макинавита. Дальнейшее преобразование в α -серу (S_8) могло произойти при взаимодействии серосодержащих соединений с O_2 . Как было показано ранее (рис. 2с), в незначительных количествах он может присутствовать в газе ПХГ.

Осадок из нижней образующей трубы газопровода неоднороден по содержанию основных компонентов, в связи с чем для него указан диапазон значений (табл.). Это, по-видимому, связано с воздействием водной фазы, характер воздействия которой может быть изменчивым и способен приводить к уносу осадков с плохой адгезией к стальной поверхности. Наиболее сильное отличие в составе этого осадка по его объему наблюдается для α -серы (S_8): от полного отсутствия до 12,5%. Обращает внимание повышенная концентрация графита в данном осадке, одной из причин наличия которой может быть его вымывание из графитовой смазки, применяемой на металлическом оборудовании. Содержание $NaCl$ незначительное и не превышает 1,8%.

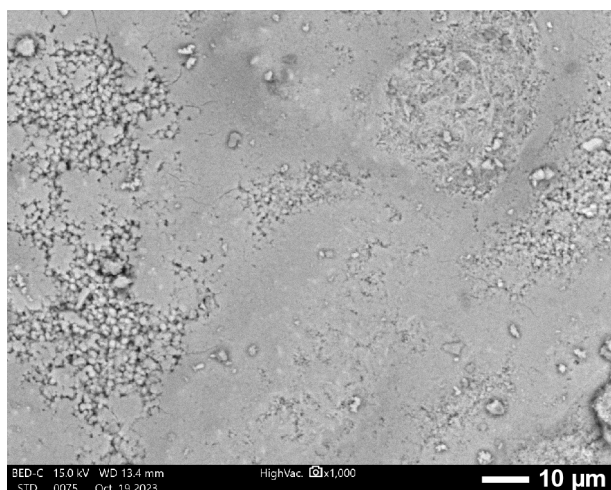
В осадке из верхней образующей трубы, помимо макинавита (FeS), присутствовали повышенные содержания α -серы (S_8) и грейгита (Fe_3S_4) до 16% и 36% соответственно



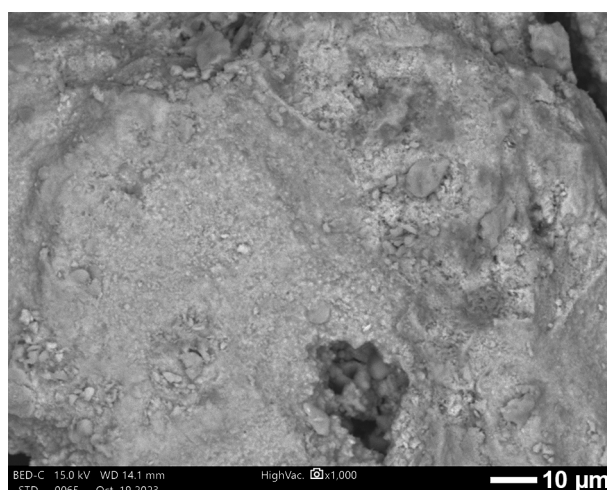
a



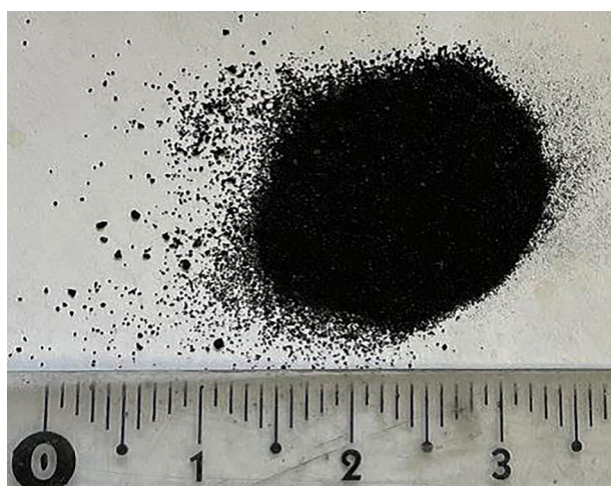
b



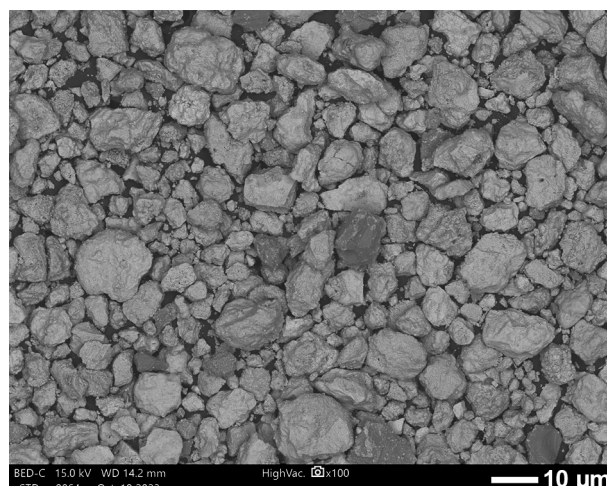
c



d



e



f

Рис. 4. Внешний вид осадков (a, d) и их СЭМ (b, c, e, f) изображения: в верхней (a, b, c) и нижней (d, e, f) частях трубного пространства газопровода

Fig. 4. Appearance of sediments (a, d) and their SEM images (b, c, e, f) in the upper (a, b, c) and lower (d, e, f) parts of the gas pipeline pipe space

Таблица. Результаты XRD-анализа осадков из верхней и нижней частей трубного пространства газопровода

Table. Results of XRD analysis of sediments from the upper and lower parts of the gas pipeline pipe space

Соотношение фаз между собой и соединений в кристаллической фазе, % / The ratio of phases to each other and compounds in the crystalline phase, %								
К/РА*	α -сера (S_8)	β -FeO(OH)	Fe_3O_4	α -FeO(OH)	Fe_3S_4	FeS	NaCl	Графит (C)
80/20	16	7	-	16	36	3	-	2
70/30	0...12,5	0,6...2,4	1,5...11	0...1,8	22,5...33,2	-	0...1,8	17,5...25,2
*К – кристаллическая, РА – рентгеноаморфная / *K –crystalline, PA – X-ray amorphous								

(табл. 1). В этих условиях, когда не было постоянного воздействия потока жидкости и процессы взаимодействия H_2S со сталью происходили только при конденсации влаги, в большей степени сохраняются исходный (истинный) состав компонентов осадка. В связи с чем, по этим данным можно более точно идентифицировать механизмы процесса коррозионного разрушения газопровода ПХГ в сероводородных средах.

Изучение всех выше рассмотренных факторов, влияющих или объясняющих коррозионное разрушение, позволяет принять оперативные корректирующие мероприятия и предотвратить такие случаи при дальнейшей эксплуатации других газопроводов и оборудования ПХГ в агрессивных средах.

Выводы

1. Изучены методические аспекты по обработке эксплуатационных условий на ПХГ (температуры, которая при низких значениях не будет сказываться на коррозии, давления и содержание CO_2 и/или H_2S) и показано, как по результатам их обработки и оценки их изменения можно выявить основные коррозионно-опасные факторы. Одним из условий протекания коррозионных процессов будет присутствие конденсационной или пластовой влаги при откачке газа из ПХГ.

2. Изучение дефектов на внутренней поверхности газопроводов и оборудования позволяет оценить влияние микроструктурных особенностей материалов на стойкость ста-

ли к локализации коррозионных дефектов и скорость протекания коррозионных процессов. Анализ морфологии осадков, образующихся на внутренней стальной поверхности, дает возможность уточнить механизмы развития коррозии и влияние на нее основных эксплуатационных условий и факторов.

3. Изучение трех составляющих (эксплуатационных условий, материалов и осадков) при работе ПХГ повышает информационное обеспечение по их техническому состоянию и степени коррозионной опасности и разрушения. Предложенные и апробированные методические подходы позволяют получить достоверную оценку о коррозионной ситуации внутри газопроводов и оборудования ПХГ в присутствии агрессивных газов в транспортируемом газе. По результатам проведенного анализа могут быть приняты необходимые и объективные меры защиты объектов ПХГ от внутренней коррозии.

Литература

1. Самсонов Р.О., Бузинов С.Н., Рубан Г.Н., Джафаров К.И. История организации подземного хранения газа в СССР – России // Георесурсы. – 2010. – Т. 36, № 4. – С. 2-8.
2. Вайлерт Т., Пихельбауэр Й., Хаузер Л. Хайда: от разведки и добычи к второму по величине ПХГ центральной Европы // Газовая промышленность. – 2013. – Т. 687, № 3. – С. 76-79.
3. Вагапов Р.К., Ибатуллин К.А. О кор-

розионной агрессивности эксплуатационных условий на инфраструктурных объектах подземных хранилищ газа // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 4. – С. 7-17. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-1

4. Wang Z., Wang L., Liu H. et.al. Study on CO₂ corrosion behavior and protection technology of gas storage injection production well casing // Highlights in Science, Engineering and Technology. – 2022. – V. 25. – P. 181-188. <https://doi.org/10.54097/hset.v25i.3475>

5. Zhao H., Chen F., Zhou H. et al. Study on the Mechanism of Corrosion in the Gas Injection/Withdrawal Pipeline of Underground Gas Storage // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2023. <https://doi.org/10.1007/s11665-023-08491-3>

6. Вагапов Р.К., Запевалов Д.Н. Агрессивные факторы эксплуатационных условий, вызывающие коррозию на объектах добычи газа в присутствии диоксида углерода // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 4. – С. 7-17. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-1

7. Sadeghi S., Sedaee B. Mechanistic simulation of cushion gas and working gas mixing during underground natural gas storage // Journal of Energy Storage. – 2022. – V. 46. – Article 103885. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103885>

8. Zhang R.-h., Chen Sh.-n., Hu Sh.-y. Numerical simulation and laboratory experiments of CO₂ sequestration and being as cushion gas in underground natural gas storage reservoirs // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2021. – V. 85. – Article 103714. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103714>

9. Shoushtari Sh., Namdar H., Jafari A. Utilization of CO₂ and N₂ as cushion gas in underground gas storage process: A review // Journal of Energy Storage. – 2023. – V. 67. – Article 107596. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107596>

10. Иванов С.С., Перекупка А.Г., Багин Д.Е. Анализ причин высокой коррозионной агрессивности попутного нефтяного газа месторождений Западной Сибири // ПРО-НЕФТЬ. Профессионально о нефти. – 2022. – V. 7, № 1. – P. 110-117. doi:10.51890/2587-7399-2022-7-1-110-117

11. Завьялов В.В. Особенности коррозионного разрушения газопроводов, предназначенных для сбора и транспорта попутного нефтяного газа // Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР. – 2019. – № 3. – P. 70-75. doi:10.5510/OGP2023SI100822

12. Филиппов А.В. Компонентный состав попутного нефтяного газа // Деловой журнал Neftgaz.RU. – 2019. – Т. 94, № 10. – P. 22-26.

13. Орловский С.Л. Методы предотвращения и удаления конденсационной воды в подземном хранилище газа (ПХГ) // В сборнике: Нефтегазовые технологии и новые материалы (проблемы и решения). – Уфа. – 2012. – С. 170-176.

14. Акопов А.С., Каверзин С.А., Бекетов С.Б. и др. Анализ эффективности кислотных обработок скважин ПХГ // Наука. Инновации. Технологии. – 2022. – № 4. – P. 169-186. doi:10.37493/2308-4758.2022.4.7

15. Кантюков Р.Р., Запевалов Д.Н., Вагапов Р.К. и др. // Применение инновационного испытательного стенда для исследования коррозионных процессов в условиях углекислотных сред газовых месторождений // Газовая промышленность. – 2023. – Т. 856, № 11. – С. 78-85.

16. Ибатуллин К.А., Вагапов Р.К. Оценка влияния различных факторов на коррозию сталей при конденсации влаги в условиях транспортировки коррозионно-агрессивного газа // Практика противокоррозионной защиты. – 2022. – Т. 27, № 3. – С. 31-46. doi:10.31615/j.corros.prot.2022.105.3-2

17. Вагапов Р.К., Лопаткин В.А., Манихин О.Ю. Металлографическое исследование стали газопровода с локальным дефектом // Технология металлов. – 2023. – № 2. – P. 19-26. doi: 10.31044/1684-2499-2023-0-2-19-26

18. Бузинов С.Н., Исаева Н.А. Метод обоснования основных технологических показателей циклической эксплуатации ПХГ // Газовая промышленность. – 2013. – Т. 690, № 5. – С. 70-71.

19. Ochoa N., Vega C., Pebere N. et al. CO₂ corrosion resistance of carbon steel in relation with microstructure changes // Materials Chemistry and Physics. – 2015. – V. 156. – P. 198-205. doi:10.1016/j.matchemphys.2015.02.047

20. Liu P., Zhang Q.-H., Watanabe Y. et al. A critical review of the recent advances in

inclusion-triggered localized corrosion in steel // *npj Materials Degradation*. – 2022. – V. 6. – Article 81. doi:10.1038/s41529-022-00294-6

21. Yang S., Zhao M., Feng J. et al. Induced-pitting behaviors of MnS inclusions in steel // *High Temperature Materials and Processes*. – 2018. – V. 37, № 9-10. – P. 1007-1016. doi:10.1515/htmp-2017-0155

22. Mansoori H., Young D., Brown B. et al. Influence of calcium and magnesium ions on CO₂ corrosion of carbon steel in oil and gas production systems - A review // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2018. – V. 59. – P. 287-296. doi:10.1016/j.jngse.2018.08.025

23. Lennie A.R., Vaughan D.J. Spectroscopic studies of iron sulfide formation and phase relations at low temperatures // *Mineral Spec.* – 1996. – V. 5. – P. 117-130.

References

1. Samsonov, R. O., Buzinov, S. N., Ruban, G. N., Dzhaferov, K. I. (2010). History of the underground gas storage organization in the USSR - Russia. *Georesources*, 36(4), 2-8. (in Russ.)

2. Weilert T., Pichlbauer J., Hauser L. (2013). Haidach: from initial E&P to second largest gas storage in Central Europe. *Gas Industry of Russia*, 687(3), 76-79. (in Russ.)

3. Vagapov, R. K., Ibatullin, K. A. (2023). On the corrosive aggressiveness of operating conditions at infrastructure facilities of underground gas storage facilities. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(4), 7-17. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-1 (in Russ.)

4. Wang, Z., Wang, L., Liu, H. et. al. (2022). Study on CO₂ corrosion behavior and protection technology of gas storage injection production well casing. *Highlights in Science, Engineering and Technology*, 25, 181-188. <https://doi.org/10.54097/hset.v25i.3475>

5. Zhao, H., Chen, F., Zhou, H. et al. (2023). Study on the Mechanism of Corrosion in the Gas Injection/Withdrawal Pipeline of Underground Gas Storage. *Journal of Materials Engineering and Performance*. <https://doi.org/10.1007/s11665-023-08491-3>

6. Vagapov, R. K., Zapevalov, D. N. (2020). Aggressive environmental factors caus-

ing corrosion at gas production facilities in the presence of carbon dioxide. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(4), 7-17. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-1

7. Sadeghi, S., Sedaei, B. (2021). Mechanistic simulation of cushion gas and working gas mixing during underground natural gas storage. *Journal of Energy Storage*, 46, 103885. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103885>

8. Zhang, R.-h., Chen, Sh.-n., Hu, Sh.-y. (2021). Numerical simulation and laboratory experiments of CO₂ sequestration and being as cushion gas in underground natural gas storage reservoirs. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 85, 103714. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103714>

9. Shoushtari, Sh., Namdar, H., Jafari, A. (2023). Utilization of CO₂ and N₂ as cushion gas in underground gas storage process: A review. *Journal of Energy Storage*, 67, 107596. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107596>

10. Ivanov, S. S., Perekupka, A. G., Bagin, D. E. (2022). Analysis of the causes of high corrosive aggressiveness of associated petroleum gas from Western Siberia fields. *PRONEFT. Professionally about oil*, 7(1), 110-117. doi:10.51890/2587-7399-2022-7-1-110-117 (in Russ.)

11. Zavyalov, V. V. (2019). Corrosion destruction features of gas pipelines intended for collection and transportation of associated petroleum gas. *SOCAR Proceedings*, (3), 70-75. doi: 10.5510/OGP2023SI100822 (in Russ.)

12. Filippov, A. V. (2013). Component composition of associated petroleum gas. *Business magazine Neftegaz.RU*, 22(10), 22-26. (in Russ.)

13. Orlovskiy, S. L. (2012). Methods for preventing and removing condensation water in underground gas storage (UGS) // Collection of Works: *Oil and Gas Technologies and New Materials. Problems and Solutions*, Ufa, 170-176. (in Russ.)

14. Akopov, A. S., Kaverzin, S. A., Beke-tov, S. B. et. al. (2022). Effectiveness Analysis of Acid Treatments in UGS Wells. *Science. Innovations. Technologies*, (4), 169-186. doi: 10.37493/2308-4758.2022.4.7 (in Russ.)

15. Kantyukov, R. R., Zapevalov, D. N., Vagapov, R. K. et. al. (2023). Application of innovative test stand to study corrosion processes under carbon dioxide environment of gas

fields. *Gas Industry of Russia*, 856(11), 78-85. (in Russ.)

16. Ibatullin, K. A., Vagapov, R. K. (2022). Evaluation of the influence of various factors on the corrosion of steels during moisture condensation under the conditions of transportation of a corrosive gas. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 27(3), 31-46. doi:10.31615/j.corros.prot.2022.105.3-2 (in Russ.)

17. Vagapov R. K., Lopatkin, V. A., Manikhin, O. Yu (2023). Metallographic study of gas pipeline steel with local defect. *Technology of Metals*, (2), 19-26. doi:10.31044/1684-2499-2023-0-2-19-26 (in Russ.)

18. Buzinov, S. N., Isayeva, N. A. (2013). Gas storage cyclic operations: justification of main performance indicators. *Gas Industry*, 690(5), 70-71. (in Russ.)

19. Ochoa, N., Vega, C., Pebere, N. et al. (2015). CO₂ corrosion resistance of carbon steel in relation with microstructure changes. *Materials Chemistry and Physics*,

156, 198-205. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.02.047>

20. Liu, P., Zhang, Q.-H., Watanabe, Y. et al. (2022). A critical review of the recent advances in inclusion-triggered localized corrosion in steel. *npj Materials Degradation*, 6, 81. <https://doi.org/10.1038/s41529-022-00294-6>

21. Yang, S., Zhao, M., Feng, J. et al. (2018). Induced-pitting behaviors of MnS inclusions in steel. *High Temperature Materials and Processes*, 37(9-10), 1007-1016. <https://doi.org/10.1515/htmp-2017-0155>

22. Mansoori, H., Young, D., Brown, B. et al. (2018). Influence of calcium and magnesium ions on CO₂ corrosion of carbon steel in oil and gas production systems - A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 59, 287-296. doi:10.1016/j.jngse.2018.08.025

23. Lennie, A. R., Vaughan, D. J. (1996). Spectroscopic studies of iron sulfide formation and phase relations at low temperatures. *Mineral Spec*, (5), 117-130.

Информация об авторах

Вагапов Руслан Кизитович, д.т.н., к.х.н., начальник лаборатории, ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Московская область, Российская Федерация

Ибатуллин Константин Анатольевич, к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории, ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Московская область, Российская Федерация

Information about authors

Ruslan K. Vagapov, Doctor of Technical Sciences, Ph.D. in Chemistry, Head of Laboratory, Limited-liability company «Gazprom VNIIGAZ», Moscow region, Russian Federation

Konstantin A. Ibatullin, Ph.D. in Chemistry, Leading Researcher, Limited-liability company «Gazprom VNIIGAZ», Moscow region, Russian Federation



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

Тип статьи: научная, оригинальная

**MATERIALS AND EQUIPMENT
FOR CORROSION PROTECTION**

Article type: original

<https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.113.3-2>

**Использование просроченного препарата Anaprilin
против коррозии углеродистой стали**

В.А. Брыксина^{1✉}, Л.Е. Цыганкова¹, Н.А. Курьято²

¹Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина,
РФ, 392008, г. Тамбов, Комсомольская площадь, д. 5

²Всероссийский научно-исследовательский институт использования
техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве,
РФ, 392022, г. Тамбов, пер. Ново-Рубежный, д. 28

e-mail: victoria_98.bryksina@mail.ru

Аннотация. Экологически чистые ингибиторы коррозии, известные также как «зеленые» ингибиторы, используются уже на протяжении последнего десятилетия в экспериментах в области ингибирования коррозии. Активно проводятся научные исследования по использованию просроченных лекарственных препаратов в качестве «зеленых» ингибиторов коррозии металлов и сплавов. В данной работе изучено ингибирующее действие фармацевтического препарата Anaprilin с истекшим сроком годности против коррозии углеродистой стали Ст3 в 1*N* растворе серной кислоты. Концентрация препарата варьировала в пределах 20...80 мг/л. Исследования проведены методами гравиметрии, потенциодинамической поляризации, импедансной спектроскопии, электрохимической диффузионной методики. Гравиметрические коррозионные испытания, проведенные при комнатной температуре и 80 °С, показали защитную эффективность препарата, достигающую при наибольшей исследуемой концентрации 90%. Присутствие Anaprilin в растворе вызывает замедление анодной парциальной электродной реакции и снижение емкости двойного электрического слоя. Определена изотерма адсорбции Anaprilin и рассчитано изменение свободной энергии адсорбции. Anaprilin снижает ток диффузии водорода через стальную мембрану.

Ключевые слова: просроченные лекарственные препараты, углеродистая сталь, коррозия, серная кислота, Anaprilin, защитная эффективность

Для цитирования: Брыксина В.А., Цыганкова Л.Е., Курьято Н.А. Использование просроченного препарата Anaprilin против коррозии углеродистой стали // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 3. – С. 21-31. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.113.3-2>

Статья получена 10.07.2024. Принята к публикации 16.08.2024. Опубликовано 01.09.2024.

The Use of Expired Drug Anaprilin Against Corrosion of Carbon Steel

Viktoriya A. Bryksina^{1✉}, Liudmila E. Tsygankova¹, Nikolay A. Kur'yato²

¹Derzhavin State University,
5, Komsomolskaya square, Tambov, 392008, Russian Federation

²All-Russian Research Institute for Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture,
28, Novo-Rubezhny lane, Tambov, 392022, Russian Federation

e-mail: victoria_98.bryksina@mail.ru

Abstract. Environmentally friendly corrosion inhibitors, also known as «green» inhibitors, have been used for the past decade. In the experiments in the field of corrosion inhibition. Scientific research is actively conducted on the use of expired medicines as «green» corrosion inhibitors of metals and alloys. In this work, the inhibitory effect of the expired pharmaceutical drug Anaprilin against corrosion of carbon steel St3 in 1*N* sulfuric acid solution was studied. The concentration of the drug varied within 20...80 mg/l. The research was carried out using gravimetry, potentiodynamic polarization, impedance spectroscopy, and electrochemical diffusion techniques. Gravimetric corrosion tests conducted at room temperature and 80 °C showed the protective effectiveness of the drug, reaching 90% at the highest concentration under study. The presence of Anaprilin in the solution causes a slowdown in the anodic partial electrode reaction and a decrease in the capacity of the electrical double layer. The adsorption isotherm of Anaprilin

was determined and the change in free energy of adsorption was calculated. Anaprilin reduces the diffusion current of hydrogen through a steel membrane.

Keywords: expired drug, Anaprilin, carbon steel, corrosion, sulfuric acid, inhibition, acid solution, adsorption, protection efficiency

For citation: Bryksina, V. A., Tsygankova, L. E., & Kur'yato, N. A. (2024). The Use of Expired Drug Anaprilin Against Corrosion of Carbon Steel. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 29(3), 21-31. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.113.3-2>

Received July 10, 2024. Accepted for publication August 16, 2024. Published September 01, 2024.

Введение

С 1977 года в источниках массовой информации начали появляться первые сообщения о присутствии фармацевтических препаратов в сточных и подземных водах. Стремительно нарастающий темп роста населения, соответственно, привел к увеличению количества фармацевтических препаратов.

Лекарственные препараты могут попадать в окружающую среду из различных источников, например, при утилизации неиспользованных лекарств, стоков с очистных сооружений, остатков и отходов медицинских учреждений, а также отходов фармацевтической промышленности [1].

К сожалению, до сих пор остро стоит вопрос относительно безопасной утилизации фармацевтических препаратов. По данным ВОЗ, лекарственные препараты представляют угрозу для здоровья населения и окружающей среды из-за неправильной их утилизации. Так, загрязнение питьевой воды происходит из-за некачественного эксплуатации свалок, уничтожения бактерий, необходимых для очистки сточных вод, а загрязнение воздуха обусловлено сжиганием фармацевтических препаратов. Лучшая система утилизации медицинских отходов должна иметь минимальную оценку риска для объектов по обращению с отходами, незначительное воздействие на здоровье человека, минимальное воздействие на окружающую среду, а также быть экономически эффективной и легко внедряемой [2].

Основные методы утилизации включают инкапсуляцию, инертизацию, иммобилизацию, захоронение на свалках, сжигание в открытых контейнерах, химическое разложение [3].

Одним из методов решения проблемы с ненадлежащей утилизацией фармацевтических препаратов является возможность применения лекарств в качестве ингибито-

ров коррозии металлов. Данная тематика изучается уже более 10 лет [4-7].

Известно, что наиболее эффективными ингибиторами коррозии являются органические соединения, молекулы которых содержат ненасыщенные связи, ароматические кольца и гетероатомы, такие как *O*, *N*, *S* и т.д. [8, 9] Однако в настоящее время в связи с жесткими требованиями экологических органов во всем мире использование органических ингибиторов ограничивается.

Многие медицинские препараты с истекшим сроком годности имеют сходную структуру с органическими ингибиторами и могут применяться в качестве ингибиторов коррозии металлов. Это позволяет использовать их повторно, а не отправлять на дорогостоящую утилизацию.

Ранее [4] нами изучена защитная эффективность просроченного препарата Омерпразол в 1*N* растворах *HCl* и *H₂SO₄*. Исследование проводилось методами гравиметрии, потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии. Морфология поверхности стального образца после коррозионных испытаний оценена посредством сканирующего электронного микроскопа. Величина защитного эффекта Омерпразол достигает 90% при концентрации 40 мг/л по данным гравиметрических испытаний. Анализ поляризационных кривых показал, что Омерпразол вызывает ингибирование обеих парциальных электродных реакций. Показано, что адсорбция Омерпразол на поверхности стали подчиняется изотерме Ленгмюра.

В [5] изучался препарат Еторикоксиб с истекшим сроком годности в качестве ингибитора коррозии углеродистой стали в 0,5*M* растворе *H₃PO₄*. Данные, полученные путем анализа поляризационных кривых, свидетельствуют об уменьшении тока коррозии стали. Оптимальной концентрацией при температуре 30 °C является 225 мг/л, при

температуре 60 °С – 125 мг/л, которые соответствуют защитной эффективности 80,6% и 63,8% соответственно. Это объясняется тем, что повышение температуры уменьшает адсорбцию ингибитора на металлической поверхности, его адсорбция подчиняется изотерме Ленгмюра. Отрицательное значение свободной энергии адсорбции говорит о том, что процесс является самопроизвольным. Авторы считают, что ее величина $-0,3265 \text{ КДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ обусловлена электростатическим взаимодействием между поверхностью металла и препаратом.

В статье [6] приведены результаты исследования препарата Desloratadine с истекшим сроком годности в качестве ингибитора коррозии углеродистой стали в 1M растворе HCl . Методом потенциодинамической поляризации показано, что введение Desloratadine в коррозионную среду вызывает уменьшение тока коррозии. Гравиметрические исследования показали, что защитный эффект Desloratadine достигает 93% при концентрации $19,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ в 24-часовых экспериментах. По полученным данным, препарат адсорбируется на поверхности углеродистой стали в соответствии с изотермой Ленгмюра, образуя защитную пленку. Показано, что кажущаяся энергия активации E_a процесса коррозии увеличивается в присутствии ингибитора. Это свидетельствует о том, что имеет место энергетический механизм коррозии наряду с блокировочным, который авторы считают единственным, принимая степень покрытия поверхности ингибитором θ равной его защитному эффекту. В работе [7] проводились исследования препарата Dulcolax с истекшим сроком годности в качестве ингибитора коррозии углеродистой стали в 1M растворе HCl с использованием химико-аналитических и электрохимических методов. Концентрация препарата варьировала в пределах 100...500 мг/л при 7-часовой продолжительности эксперимента. Величина защитного эффекта составляла более 90% при наивысшей его концентрации. Данные электрохимической импедансной спектроскопии показали, что размер годографов растет пропорционально концентрации ингибитора. Это объясняется преимущественным механизмом переноса

заряда в коррозионном процессе растворения стали.

Целью данной работы является изучение ингибирующей эффективности просроченного препарата Anaprilin по отношению к коррозии углеродистой стали в 1N растворе серной кислоты.

Методика эксперимента

Электрохимические измерения и коррозионные испытания проводились на углеродистой стали Ст3 состава, масс. %: C 0,2; Mn 0,5; Si 0,15; P 0,04; S 0,05; Cr 0,30; Ni 0,20; Cu 0,20; Fe 98,36 в 0,5M H_2SO_4 .

Серная кислота использовалась категории “химически чистая”. Продолжительность гравиметрических экспериментов составляла 2 и 24 ч при комнатной температуре и 0,5 ч при 80 °С. Образцы из углеродистой стали Ст3 были отполированы до 6 класса чистоты и обезжирены ацетоном перед экспериментами.

В качестве ингибитора использовался просроченный препарат Anaprilin (пропранолол) (RS)-1-изопропиламино-3-(1-нафтокси)-2-пропанола гидрохлорид. Как лекарство, он оказывает антигипертензивное, антиангинальное и антиаритмическое действие. Структурная формула препарата приведена на рис. 1. Концентрация ингибитора варьировалась в диапазоне 20...80 мг/л.

Электрохимические измерения выполнялись в трехэлектродной пластиковой ячейке после 15 мин. выдержки рабочего электрода в растворе. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода и пересчитывали по стандартной водородной шкале. Противоелектрод – гладкая платина.

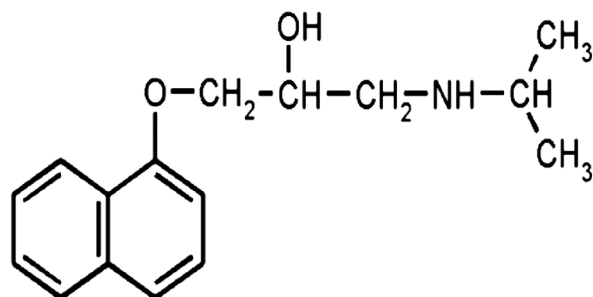


Рис. 1. Структурная формула Anaprilin

Fig. 1. The structural formula of Anaprilin

Потенциодинамические поляризационные измерения проводились с использованием потенциостата IPC-Pro (производства Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН) при скорости сканирования потенциала 0,66 мВ/с.

Спектры импеданса изучались в диапазоне частот $(\omega/2\pi)$ 10 кГц...0,05 Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ с использованием электрохимического измерительного комплекса фирмы Solartron (Великобритания), состоящего из анализатора импеданса SI 1255 и потенциостата SI 1287. Полученные результаты были обработаны по программе ZView 3.0, которая позволяет проводить вычисления для любых эквивалентных схем, содержащих до 20 элементов.

Для обработки экспериментальных данных электрохимического импеданса использована эквивалентная электрическая схема, приведенная на *рис. 2*.

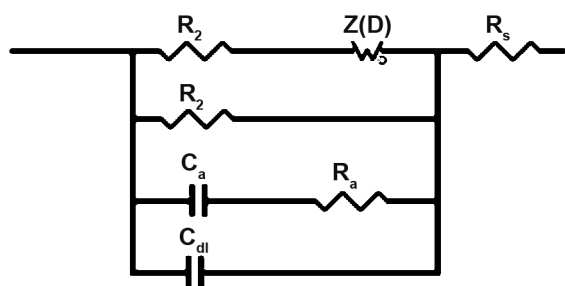


Рис. 2. Эквивалентная схема, имитирующая поведение стального электрода в кислых растворах

Fig. 2. Equivalent circuit simulating the behavior of a steel electrode in acidic solutions

В ней R_s – сопротивление раствора, R_1 и R_2 – сопротивление переноса заряда анодной и катодной парциальных электродных реакций соответственно, C_{dl} – емкость двойного электрического слоя, C_a и R_a – емкость и сопротивление переноса заряда промежуточных адсорбированных частиц, образующихся при анодной ионизации стали, $Z(d)$ – диффузионный импеданс Варбурга.

Защитный эффект ингибитора рассчитывался по данным гравиметрических испытаний (1) и поляризационных измерений (2):

$$Z = \frac{K_0 - K_{inh}}{K_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$Z = \frac{i_0 - i_{inh}}{i_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $K_0(i_0)$ и $K_{inh}(i_{inh})$ – скорости коррозии в отсутствие и в присутствии ингибитора в растворе соответственно. Плотности тока коррозии рассчитывались путем экстраполяции Тафелевских участков поляризационных кривых на потенциал коррозии. Все электрохимические исследования проводились при комнатной температуре.

Исследования скорости массопереноса водорода проводились при комнатной температуре по методике, разработанной Н.В. Кардаш и В.В. Батраковым [10]. Использовалась впервые предложенная Деванатханом двухкамерная ячейка, разделенная стальной мембраной толщиной 0,3 мм, площадью 3,63 см². В поляризационную часть ячейки вводился рабочий раствор, в диффузионную – точно фиксированный объем титрованного 0,01*N* раствора перманганата калия (40 мл). Продолжительность опытов составляла 2 часа при потенциале коррозии. Для характеристики влияния ингибитора на поток диффузии водорода в металл использован коэффициент ингибирования проникновения водорода γ :

$$\gamma = i_H^0 / i_H, \quad (3)$$

где i_H^0 и i_H – токи диффузии водорода в отсутствие и в присутствии ингибитора в растворе, $\gamma > 1$ соответствует замедлению диффузии, $\gamma < 1$ соответствует ускорению, $\gamma = 1$ – отсутствие влияния ингибитора.

Результаты и обсуждение

На *рис. 3* представлены поляризационные кривые, полученные в 1*N* растворе H_2SO_4 , а в *табл. 1* приведены кинетические параметры, рассчитанные на их основе.

При введении ингибитора в исследуемую среду наблюдается незначительное смещение потенциала коррозии в положительную сторону. С ростом концентрации Anaprilin токи коррозии уменьшаются, что, в свою очередь, вызывает рост защитной эффективности. Наибольшее защитное действие

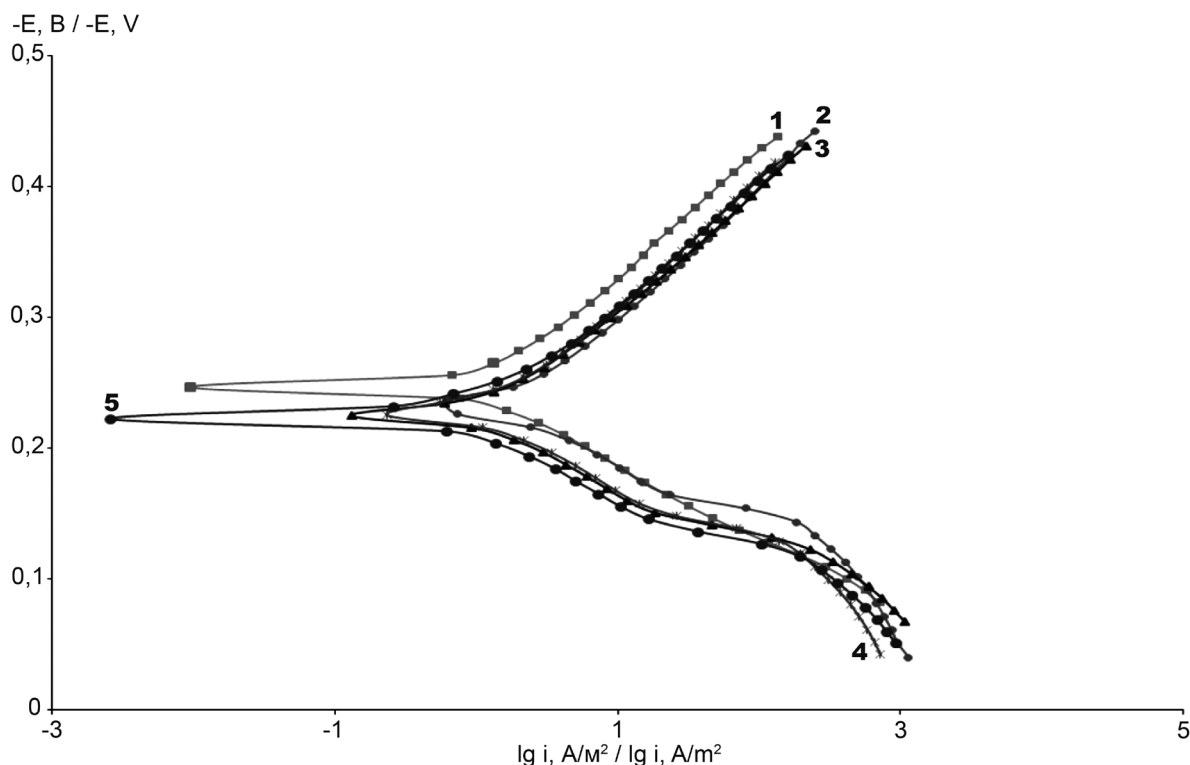


Рис. 3. Поляризационные кривые, полученные в 1N растворе H_2SO_4 в отсутствие (1) и при концентрациях Anaprilin, мг/л: 2 – 20, 3 – 40, 4 – 60, 5 – 80

Fig. 3. Polarization curves in 1N H_2SO_4 solution in the absence of (1) and in the presence of Anaprilin, mg/l: 2 – 20, 3 – 40, 4 – 60, 5 – 80

Таблица 1. Кинетические параметры электрохимической коррозии углеродистой стали в 1N растворе H_2SO_4 в отсутствие и в присутствии ингибитора (Inh)

Table 1. Kinetic parameters of electrochemical corrosion of carbon steel in a solution of 1N H_2SO_4 in the absence and in the presence of an inhibitor (Inh)

C_{inh} , мг/л / C_{inh} , mg/L	E_{κ} , В / E_{corr} , V	i_{κ} , A/m ² / i_{corr} , A/m ²	b_a , В / b_a , V	b_{κ} , В / b_c , V	Z, %
Фон / absent	-0,25	1,36	0,054	0,100	-
20	-0,23	1,09	0,056	0,105	20,0
40	-0,23	0,55	0,050	0,110	60,0
60	-0,23	0,58	0,063	0,105	78,0
80	-0,23	0,27	0,051	0,105	80,0

$Z=80\%$ достигается при наивысшей концентрации. Anaprilin вызывает преимущественно замедление анодного процесса.

Результаты 2-х часовых коррозионных испытаний углеродистой стали в исследуемом растворе кислоты и величины защитных эффектов ингибитора приведены в табл. 2.

Защитный эффект ингибитора возрастает с увеличением концентрации Anaprilin. Уже при концентрации 20 мг/л защитный эффект равен 61%. Дальнейшее повышение концентрации приводит к значениям $Z=76\%$.

Увеличение времени экспозиции до 24 часов (табл. 3), привело к увеличению значений Z при всех концентрациях ингибитора.

**Таблица 2. Скорость коррозии стали в растворе H_2SO_4 и защитный эффект Anaprilin, по данным гравиметрических коррозионных испытаний.
Время выдержки – 2 часа при комнатной температуре**

**Table 2. Steel corrosion rate in H_2SO_4 solution and protective effect of Anaprilin according to the gravimetric corrosion tests.
Exposure time is 2 hours at room temperature**

$C_{инг}$, мг/л / C_{inh} , mg/L	K , г/(м ² ·ч) / K , g/(m ² ·h)	Z , %
Фон / absent	9,847	-
20	3,886	61,0
40	2,752	72,0
60	2,348	76,0
80	2,412	75,5

**Таблица 3. Скорость коррозии стали в растворе H_2SO_4 и защитный эффект Anaprilin по данным гравиметрических коррозионных испытаний.
Время воздействия 24 часа при комнатной температуре**

**Table 3. Steel corrosion rate in H_2SO_4 solution and protective effect of Anaprilin according to the gravimetric corrosion tests.
Exposure time 24 hours, at room temperature**

$C_{инг}$, мг/л / C_{inh} , mg/L	K , г/(м ² ·ч) / K , g/(m ² ·h)	Z , %
Фон / absent	9,523	-
20	3,667	62,0
40	1,561	84,0
60	1,335	86,0
80	0,759	92,0

Коррозионные испытания при 80 °С показали, что защитная эффективность несколько ниже, чем при комнатной температуре (табл. 4).

Сравнение защитных эффектов, рассчитанных по данным коррозионных и поляризационных испытаний, показывает качественное согласие, а некоторые расхождения в числовых значениях, очевидно, связано с разной продолжительностью эксперимента. В случае коррозионных испытаний время экспозиции – 0,5, 2 и 24 часа, в то время как при поляризационных измерениях – не более 15 минут.

Для решения вопроса о механизме ингибиторного действия рассчитаем кажущуюся энергию активации E_a процесса коррозии в

исследуемом растворе в отсутствие и в присутствии ингибитора, используя уравнение Аррениуса:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \left[\frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1T_2} \right], \quad (4)$$

где K_1 и K_2 – скорости коррозии стали при температурах 293 К и 353 К соответственно, $T_1=293$ К, $T_2=353$ К.

Полученные величины E_a приведены в табл. 5, из которой следует, что в ингибированных средах энергия активации процесса отличается от ее величины в фоновом растворе, хотя и незначительно. При совпадении этих величин, можно было бы утверждать наличие блокировочного механизма действия ингибитора. Наблюдаемое

Таблица 4. Скорость коррозии стали в растворе H_2SO_4 и защитный эффект Anaprilin по данным гравиметрических коррозионных испытаний при 80 °С.
Время воздействия – 0,5 часа

Table 4. Steel corrosion rate in H_2SO_4 solution and protective effect of Anaprilin according to the gravimetric corrosion tests at 80 °C. Exposure time is 0.5 hours

$C_{инг}$, мг/л / C_{inh} , mg/L	K , г/(м ² ·ч) / K , g/(m ² ·h)	Z , %
Фон / absent	330,9	-
20	192,3	42,0
40	118,6	64,0
60	77,41	77,0
80	86,71	74,0

Таблица 5. Величины кажущейся (эффективной) энергии активации процесса коррозии стали в 1Н растворе H_2SO_4

Table 5. The values of the apparent (effective) activation energy of the steel corrosion process in 1N H_2SO_4 solution

$C_{инг}$, мг/л / C_{inh} , mg/L	$E_{a.эф.}$, кДж/моль / $E_{a.эф.}$, kJ/mol
Фон / absent	50,3
20	55,9
40	53,9
60	50,0
80	51,3

небольшое различие позволяет допустить смешанный механизм: блокировочный наряду с энергетическим.

Известно, что агрессивность кислотных сред заключается не только в потерях массы металла, но и в проникновении водорода вглубь металла, вызывающем впоследствии его охрупчивание. Поэтому важным свойством ингибитора считается его способность снижать диффузию водорода в металл. Анаприлин, начиная с концентрации 20 мг/л, снижает ток диффузии водорода через стальную мембрану в исследуемом растворе серной кислоты. Дальнейший рост концентрации ингибирующей добавки сопровождается увеличением коэффициента ингибирования диффузии водорода (табл. 6).

Защитная эффективность исследуемого ингибитора в 1Н растворе H_2SO_4 подтверждается результатами импедансных измерений (рис. 4).

Диаметр полукружностей на диаграмме

Найквиста, измеренной в растворе H_2SO_4 , увеличивается с ростом концентрации ингибитора (рис. 4). Это свидетельствует о снижении скорости коррозии стали.

Анализ диаграмм Найквиста проведен с использованием эквивалентной схемы рис. 2 по методике, описанной в [11]. Приведенные на рис. 4 годографы соответствуют увеличению сопротивления переносу заряда в анодной реакции при введении ингибитора и увеличении его концентрации. Это согласуется с замедлением анодной реакции ингибитором в исследуемом растворе, показанным также на основе поляризационных кривых. Емкость двойного электрического слоя снижается при введении ингибитора и росте его концентрации, свидетельствуя о его адсорбции на поверхности стального электрода. Это позволяет рассчитать степень заполнения поверхности электрода ингибитором по формуле (5):

Таблица 6. Влияние Анаприлин на ток диффузии водорода через стальную мембрану в растворе $1N H_2SO_4$ и коэффициент его ингибирования γ

Table 6. Effect of Anaprilin on the hydrogen diffusion current through a steel membrane in $1N H_2SO_4$ solution and its inhibition coefficient γ

$C_{инг}$, мг/л / C_{inh} , mg/L	i_{HP} A/m ² / i_{HP} A/m ²	γ
Фон / absent	0,76	-
20	0,55	1,39
40	0,69	1,10
60	0,65	1,12
80	0,58	1,31

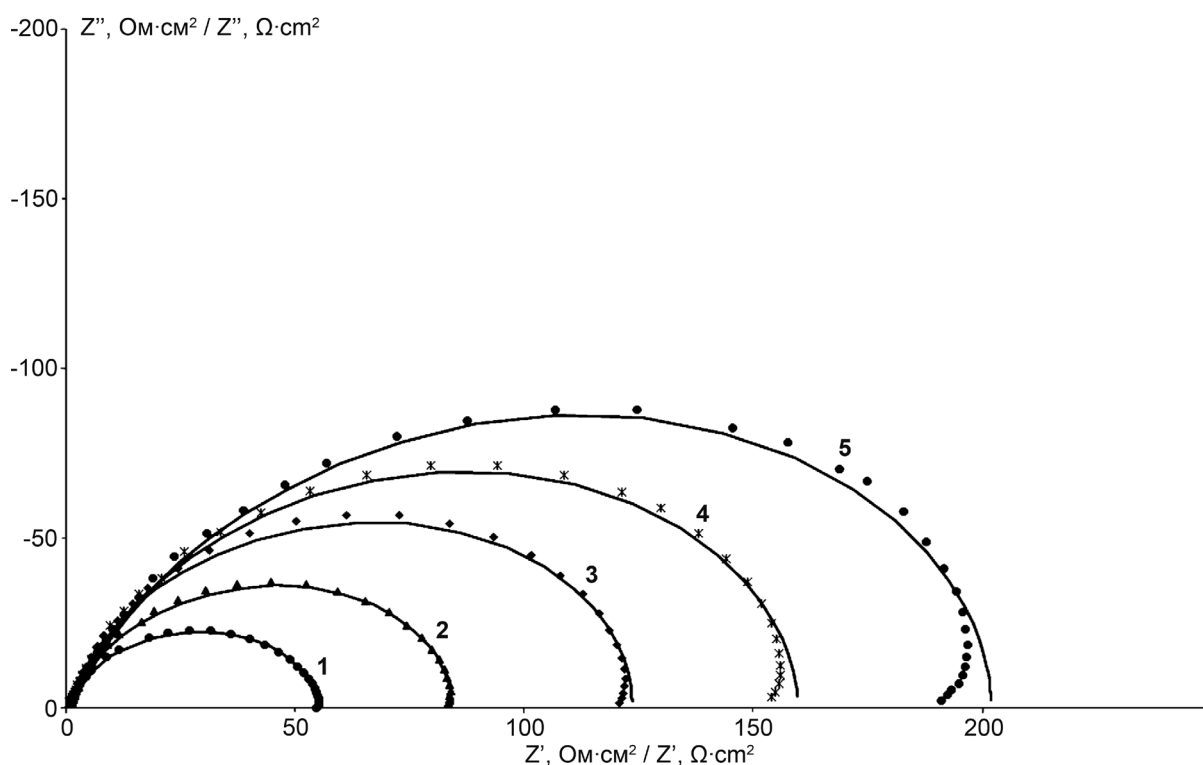


Рис. 4. Диаграмма Найквиста для стального электрода в $1N$ растворе H_2SO_4 в отсутствие (1) и в присутствии Анаприлин, мг/л: 2 – 20, 3 – 40, 4 – 60, 5 – 80

Fig. 4. Nyquist diagram for a steel electrode in $1N H_2SO_4$ solution in the absence of (1) and in the presence of Anaprilin, mg/L: 2 – 20, 3 – 40, 4 – 60, 5 – 80

$$\theta = \frac{(C_0 - C)}{(C_0 - C_1)}, \quad (5)$$

где C_0 , C и C_1 – емкости двойного электрического слоя в растворе без добавления ингибитора, с ним и с максимальным заполнением поверхности электрода частицами ингибитора соответственно.

Расчет C_1 проводился на основе зависимости $C_{dl} = C_{dl}(1/C_{inh})$. Полученная величина для раствора $1N$ серной кислоты оказалась равной 22 мкФ/см^2 . Степени заполнения поверхности электрода Анаприлин θ в зависимости от его концентрации в исследуемых средах представлены в табл. 7.

Для выбора изотермы, соответствующей

данным, приведенным в табл. 7, была проведена проверка их соответствия изотерме Темкина $B_c = \exp(f\theta)$, изотерме Фрумкина: $B_c = [\theta/(1-\theta)] \exp(-2a\theta)$, и изотерме Ленгмюра $c/\theta = 1/B + c$, где f – коэффициент энергетической неоднородности поверхности; B – константа адсорбционного равновесия; a – аттракционная константа, характеризующая взаимодействие между адсорбированными частицами; c – концентрация ингибитора.

Для этого были рассмотрены графические зависимости θ от $(\ln c)$, $\ln[c(1-\theta)/\theta]$ от θ и c/θ от c , соответствующие изотермам Темки-

на, Фрумкина и Ленгмюра соответственно.

Оказалось, что наилучшая подгонка данных под линейную зависимость соответствует изотерме Фрумкина (рис. 5). В табл. 8 приведены численные значения достоверности аппроксимации, рассчитанные по методу наименьших квадратов. Отрезок, отсекаемый на вертикальной оси рис. 5с, позволяет рассчитать константу адсорбционного равновесия B , которая оказалась равной 0,005 л/мг.

При известной величине B , свободная энергия адсорбции $-\Delta G_{ads}^o$ рассчитывается по формуле:

Таблица 7. Значения C_{dl} и покрытия поверхности электрода θ Анаприлин в растворе H_2SO_4

Table 7. The C_{dl} values and electrode surface coverage θ with Anaprilin in H_2SO_4 solution

$C_{инг}$, мг/л / C_{inh} , mg/L	C_{dl} , мкФ/см ² / C_{dl} , $\mu F/cm^2$	θ
Фон / absent	76,9	-
20	52,1	0,16
40	32,2	0,43
60	29,9	0,59
80	15,7	0,86

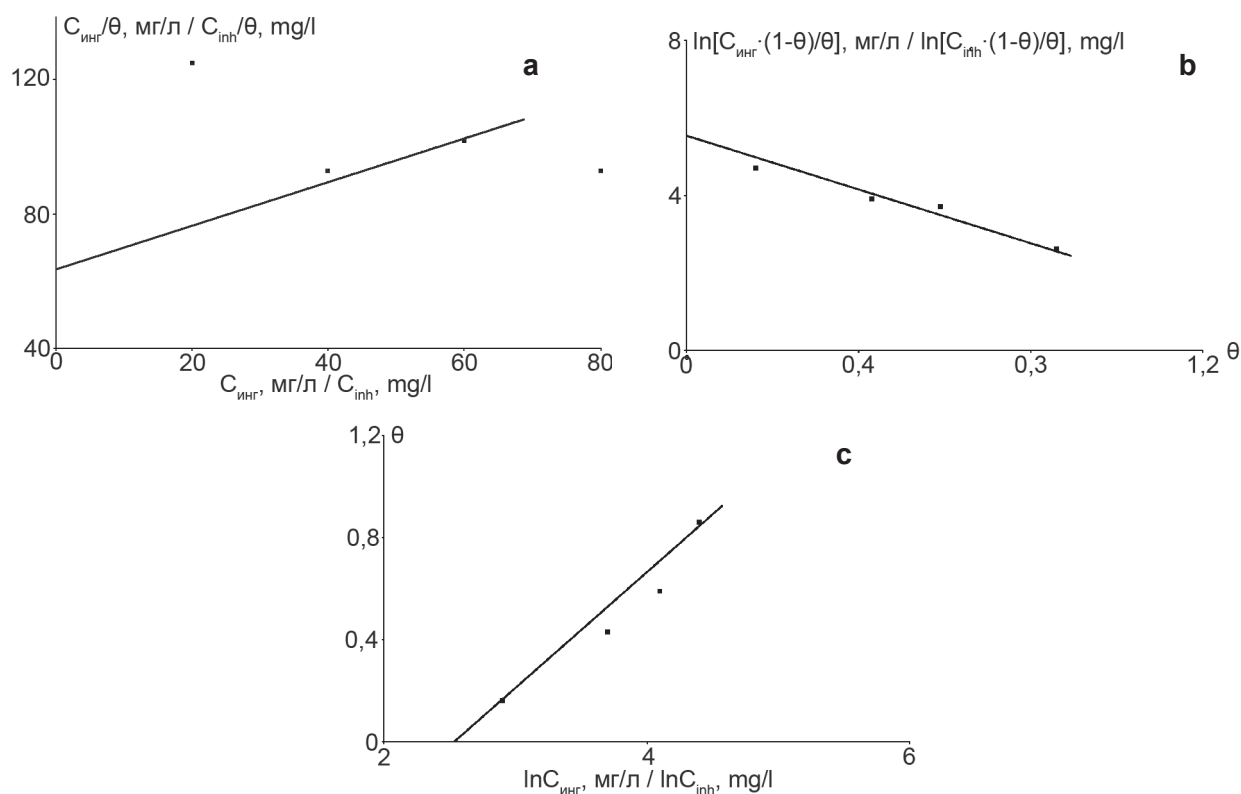


Рис. 5. Изотермы адсорбции для Ст3 в 1N растворе H_2SO_4 в присутствии Анаприлин

Fig. 5. Adsorption isotherms for St3 steel in 1N H_2SO_4 solution with Anaprilin

Таблица 8. Показатели точности аппроксимации
Table 8. Indicators of the accuracy of the approximation

Изотерма / Isotherm	Точность аппроксимации, R^2 / Accuracy of the approximation, R^2
Ленгмюр / Langmuir	0,556
Темкин / Temkin	0,949
Фрумкин / Frumkin	0,973

$$-\Delta G_{ads}^0 = RT \ln(B \cdot 10^6), \quad (6)$$

где 10^6 – концентрация воды в растворе, мг/л.

Значение $-\Delta G_{ads}^0$ при температуре 298 К в 1Н растворе H_2SO_4 характеризуются величиной 21,1 кДж/моль. Можно полагать, что адсорбция Anaprilin носит физический характер.

Выводы

Посредством гравиметрии, потенциодинамической поляризации, импедансной спектроскопии и электрохимической диффузионной методики изучена защитная эффективность препарата Anaprilin с истекшим сроком годности против коррозии углеродистой стали в 1Н растворе серной кислоты.

Величина защитного эффекта Anaprilin достигает 92% при концентрации 80 мг/л при 24 часах экспозиции при комнатной температуре. Анализ поляризационных кривых показал, что Anaprilin вызывает торможение анодного процесса. Данные импедансной спектроскопии показывают снижение емкости двойного электрического слоя с ростом концентрации препарата. Это позволило рассчитать степень заполнения поверхности электрода, определить тип изотермы адсорбции и рассчитать свободную энергию адсорбции Anaprilin.

Литература

1. Ohoro C.R., Adeniji A.O., Okoh A.I., Okoh O.O. Distribution and chemical analysis of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environmental systems: a review // Int. J. Environ. Res. Public Health. – 2019. –

V. 16, no.17. doi.org/10.3390/ijerph16173026

2. Ghasemi M.K., Yusuff R.B.M. Advantages and disadvantages of healthcare waste treatment and disposal alternatives: Malaysian scenario // Pol. J. Environ. Stud. – 2016. – V. 25, no. 1. – P.17-25. doi.org/10.15244/pjoes/59322

3. Kagonji I.S., Manyele S.V. Analysis of the measured medical waste generation rate in Tanzanian district hospitals using statistical methods // Afr. J. Environ. Sci. Technol. – 2011. – V. 5, no. 10. – P. 815-833.

4. Tsygankova L.E., Bryksina V.A., Uryadnikov A.A. and Abramov A.E. Protective efficiency of expired drug against acid corrosion of carbon steel // Int. J. Corros. Scale Inhib. – 2022. – V. 11, no. 2. – P. 564-576.

5. Anaee R.A., Hameed I.R., Hameed M.A., Naser S.A., Mohammed M.K. Expired Etoricoxib as a corrosion inhibitor for steel in acidic solution // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – V. 279. – P. 594-602. doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.169

6. Salah E. Expired Desloratidine Drug as Inhibitor for Corrosion of Carbon Steel Pipeline in Hydrochloric acid Solution // Int. J. Electrochem. Sci. – 2021. – V. 16. – P. 150-172. doi:10.20964/2021.01.27

7. Abdel R.S., Aleid M.S., Khaled A., Mohammad D., Aljuhani E.H., Al-Mhyawi S.R., Alshammary F., Abdallah M. Expired Dulcolax Drug as Corrosion Inhibitor for Low Carbon Steel in Acidic Environment // Int. J. Electrochem. Sci. – 2022. – V. 17. doi:10.20964/2022.06.69

8. Kardash N.V., Batrakov V.V. Method of determination of hydrogen diffusing through the membrane // Protection of metals. – 1995. – V. 31, no. 4. – P. 441-444.

9. Tsygankova L.E., Abramov A.E., Uryadnikov A.A., Semenyuk T.V., Strel'nikova K.O., Vagapov R.K and Mikhalkina O.G. Study of the protection of carbon steel with an inhibitory composition in hydrogen sulfide environments by electrochemical methods // *Int. J. Corros. ScaleInhib.* – 2023. – V. 12, no. 3. – P. 811-824. doi:10.17675/2305-6894-2023-12-3-1

References

1. Ohoro, C. R., Adeniji, A. O., Okoh, A. I., & Okoh, O. O. (2019). Distribution and chemical analysis of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environmental systems: a review. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 16(17). doi.org/10.3390/ijerph16173026
2. Ghasemi, M. K., Yusuff, R. B. M. (2016). Advantages and disadvantages of healthcare waste treatment and disposal alternatives: Malaysian scenario. *Pol. J. Environ. Stud*, 25(1), 17-25. doi.org/10.15244/pjoes/59322
3. Kagonji, I. S., Manyele, S. V. (2011). Analysis of the measured medical waste generation rate in Tanzanian district hospitals using statistical methods. *Afr. J. Environ. Sci. Technol*, 5 (10), 815-833.
4. Tsygankova, L. E., Bryksina, V. A., Uryadnikov, A. A. & Abramov, A. E. (2022). Protective efficiency of expired drug against acid

corrosion of carbon steel. *Int. J. Corros. Scale Inhib*, 11(2), 564-576.

5. Anaee, R. A., Hameed, I. R., Hameed, M. A., Naser, S. A., & Mohammed, M. K. (2019). Expired Etoricoxib as a corrosion inhibitor for steel in acidic solution. *Journal of Molecular Liquids*, 279, 594-602. doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.169
6. Salah, E. (2021). Expired Desloratidine Drug as Inhibitor for Corrosion of Carbon Steel Pipeline in Hydrochloric acid Solution. *Int. J. Electrochem. Sci*, 16, 150-172. doi:10.20964/2021.01.27
7. Abdel, R. S., Aleid, M. S., Khaled, A., Mohammad, D., Aljuhani, E. H., Al-Mhyawi, S. R., Alshammari, F. & Abdallah, M. (2022). Expired Dulcolax Drug as Corrosion Inhibitor for Low Carbon Steel in Acidic Environment. *Int. J. Electrochem. Sci*, 17, doi:10.20964/2022.06.69
8. Kardash, N. V., Batrakov, V. V. (1995). Method of determination of hydrogen diffusing through the membrane. *Protection of metals*, 31(4), 441-444.
9. Tsygankova, L. E., Abramov, A. E., Uryadnikov, A. A., Semenyuk, T. V., Strel'nikova, K. O., Vagapov, R. K & Mikhalkina, O. G. (2023). Study of the protection of carbon steel with an inhibitory composition in hydrogen sulfide environments by electrochemical methods. *Int. J. Corros. ScaleInhib*, 12(3), 811-824. doi:10.17675/2305-6894-2023-12-3-1

Информация об авторах

Брыксина Виктория Александровна, аспирант, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация

Цыганкова Людмила Евгеньевна, д.х.н., профессор, заведующая кафедрой химии, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация

Курьято Николай Алексеевич, м.н.с., Всероссийский научно-исследовательский институт использования сельскохозяйственной техники и нефтепродуктов, г. Тамбов, Российская Федерация

Information about authors

Viktoriya A. Bryksina, postgraduate student, Derzhavin State University, Tambov, Russian Federation

Liudmila E. Tsygankova, Doctor of Chemistry, Professor, Head of Department of Chemistry, Derzhavin State University, Tambov, Russian Federation

Nikolay A. Kur'yato, junior research, All-Russian Research Institute for Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture, Tambov, Russian Federation



**ОБОРУДОВАНИЕ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ
И ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ –
КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА**

Тип статьи: научная, оригинальная

**THERMAL POWER AND HEAT
SUPPLY EQUIPMENT –
CORROSION AND PROTECTION**

Articale type: original

<https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.113.3-3>

**О технологии повышения эффективности и надежности котлов, сжигающих
биоотходы в кипящем слое инертного материала**

О.Ю. Милованов, Д.В. Климов, С.Н. Кузьмин✉, С.В. Григорьев, К.И. Милованов

Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
РФ, 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14, стр. 1

e-mail: tregulyaj@mail.ru

Аннотация. Использование биомассы (биоотходов) в качестве возобновляемого источника энергии, представляет большой интерес с точки зрения экологии и защиты окружающей среды. Однако при сжигании биомассы в топках с кипящим слоем наблюдается ряд проблем: коррозия конвективных поверхностей нагрева котлов, агломерация частиц инертного материала и золы биомассы, дефлюидизация и др.

Рассмотрены характерные проблемы сжигания различных отходов растениеводства и, в частности, лузги подсолнечника, так как этот вид биоотходов очень распространен в России.

Определены пути решения проблемы, позволяющие уменьшить риск коррозионных разрушений поверхностей нагрева котлов, улучшить топливные и эксплуатационные характеристики биомассы. К ним относятся предварительная промывка биомассы горячей водой, торрефикация, рациональный выбор материалов кипящего слоя и ряд других.

Ключевые слова: биоотходы, котлы, сжигание, инертный кипящий слой, особенности, коррозия поверхностей нагрева, предотвращение

Для цитирования: Милованов О.Ю., Климов Д.В., Кузьмин С.Н., Григорьев С.В., Милованов К.И. О технологии повышения эффективности и надежности котлов, сжигающих биоотходы в кипящем слое инертного материала // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 3. – С. 32-40. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.113.3-3>

Статья получена 01.02.2024. Принята к публикации 06.08.2024. Опубликовано 01.09.2024.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-15-2024-628 от 12 июля 2024 г. Наименование проекта: «Разработка технологии повышения эффективности и надежности котлов, сжигающих биоотходы в кипящем слое инертного материала». Главной исполнитель – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ»).

**On the Technology of Increasing the Efficiency and Reliability of Boilers
Burning Biowaste in a Fluidized Bed of Inert Material**

**Oleg Yu. Milovanov, Dmitry V. Klimov, Sergey N. Kuzmin✉,
Sergey V. Grigoriev, Kirill I. Milovanov**

National Research University «Moscow Power Engineering Institute»,
bld. 1, 14, Krasnokazarmennaya st., Moscow, 111250, Russian Federation

e-mail: tregulyaj@mail.ru

Abstract. The use of biomass (biowaste) as a renewable energy source is of great interest from the point of view of ecology and environmental protection. However, when burning biomass in fluidized bed furnaces, a number of problems are observed: corrosion of convective heating surfaces of boilers, agglomeration of particles of inert material and biomass ash, defluidization, etc.

The article considers the characteristic problems of burning various plant wastes and, in particular, sunflower husks, since this type of biowaste is very common in Russia.

The ways of solving problems that reduce the risk of corrosion damage to boiler heating surfaces, improve the fuel and operational characteristics of biomass are determined. These include preliminary washing of biomass with hot water, torrefaction, rational selection of fluidized bed materials, and a number of others.

Keywords: biowaste, boilers, combustion, inert fluidized bed, features, corrosion of heating surfaces, prevention
For citation: Milovanov, O. Yu., Klimov, D. V., Kuzmin, S. N., Grigoriev, S. V., & Milovanov, K. I. (2024). On the Technology of Increasing the Efficiency and Reliability of Boilers Burning Biowaste in a Fluidized Bed of Inert Material. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 29(3), 32-40. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.113.3-3>

Received February 01, 2024. Accepted for publication August 06, 2024. Published September 01, 2024.

Acknowledgments. The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075-15-2024-628 dated July 12, 2024. Project name: «Development of a technology for increasing the efficiency and reliability of boilers burning biowaste in a fluidized bed of inert material.» The main contractor is the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «National Research University «Moscow Power Engineering Institute»).

Введение

В 21 веке к ресурсам биомассы, как к возобновляемому источнику энергии, проявляется большой интерес, т.к. ее использование не приводит к повышению концентрации двуокси углерода в атмосфере.

При этом технология сжигания биомассы в топках с кипящим слоем является наиболее подходящей для сжигания биомассы, т.к. в кипящем слое можно сжигать топливо с изменяющимся фракционным составом, влажностью и теплотой сгорания при низком уровне выбросов загрязняющих веществ в атмосферу.

Однако при сжигании биомассы в топах с кипящим слоем часто наблюдается агломерация частиц инертного материала и золы биомассы, приводящая к дефлюидизации и остановке котлов [1-6]. Дефлюидизация наблюдалась даже при температуре кипящего слоя ниже 650 °C [7]. Особенно большие проблемы возникали при сжигании отходов растениеводства, т.к. эта биомасса обычно содержит повышенное содержание щелочи в золе [4]. К таким отходам относятся лузга подсолнечника, костра льна, солома озимой пшеницы, коры древесные отходы, использование которых в качестве топлива представляет большой интерес для распределенной энергетики России и республики Беларусь.

Подсолнечник (*Helianthus annuus*) – травянистая культура, которая культивируется во всем мире из-за относительно короткого цикла роста, высокой устойчивости к засухе и адаптации к различным почвенным условиям [8]. Ведущими странами-производителями подсолнечника и продуктов его переработки являются Российская Федерация, Украина и Аргентина, которые производят

примерно половину мирового производства семян подсолнечника. Лузга подсолнечника составляет 45...60% [8] массы семян в зависимости от сорта подсолнечника и отделяется от ядра в процессе измельчения, чтобы обеспечить лучшее прессование семян и более высокий выход масла. Таким образом, лузга семян подсолнечника является побочным продуктом производства подсолнечного масла. Влажность лузги подсолнечника, как правило, оказывается ниже 10%, зольность лузги лежит в пределах 1,98...2,22% и оказывается существенно ниже, чем содержание золы в пеллетах из скорлупы миндаля (3,35 %), пеллетах из отходов оливок (4,79 %), пеллетах из древесины дуба (3,32 %) [8]. По теплоте сгорания (17,844 МДж/кг) лузга подсолнечника уступает сосновым пеллетам и скорлупе миндаля, но очень близка к теплоте сгорания косточек оливок [8]. Технология производства подсолнечного масла и объемы перерабатываемого подсолнечника делают подсолнечную лузгу одним из самых дешевых источников тепловой энергии: стоимость 1 кВт-час энергии, произведенной за счет сжигания лузги оказывается в 3,7 ниже, чем стоимость 1 кВт-час энергии, произведенного за счет сжигания жидкого топлива, в 3 раза ниже, чем стоимость 1 кВт-час энергии, произведенного за счет сжигания природного газа, в 2,3 раза ниже, чем стоимость 1 кВт-часа энергии, произведенного за счет сжигания древесных пеллет и в 1,5 раза ниже, чем стоимость 1 кВт-часа энергии, произведенного за счет сжигания древесной щепы [8].

Использование в качестве топлива лузги подсолнечника очень актуально для России, т.к. этот вид биоотходов может использоваться не только в котельных предприя-

тий по переработке подсолнечника, но и на крупных электростанциях при совместном сжигании лузги подсолнечника и угля.

К другим видам биомассы, которые часто предлагается использовать в качестве топлива, следует отнести коровьи древесные отходы, костру льна, торф и т.п.

К сожалению, многие из этих биоотходов проблематично использовать в качестве топлива. Так, лузга подсолнечника имеет золу, которая содержит щелочные (K , Na) и щелочноземельные (Ca , Mg) металлы, а также Si , S , Al , P and Cl [9]. Такой состав золы лузги порождает такие проблемы, как быстрый рост отложений золы и коррозия конвективных поверхностей нагрева котлов, а также агломерацию частиц инертного материала при сжигании лузги в кипящем слое [9].

Агломерация частиц кипящего слоя влияет на производительность топki котла. Дефлюидизация наблюдается, когда частицы слоя больше не ведут себя как жидкость в результате увеличения среднего размера частиц слоя, вызванного агломерацией [10].

В последние десятилетия агломерация при сжигании биомассы активно исследуется с целью выявить механизмы агломерации, факторы, влияющие на агломерацию, а также контрмеры для ее снижения [4, 11, 12, 13].

«Агломерация, вызванная расплавлением», означает, что частицы слоя напрямую связываются расплавленной золой [14]. Связующее, например, соли щелочных металлов, уже является липким (то есть расплавленным) еще до того, как оно отложится на частицах слоя. Это связующее имеет достаточное поверхностное натяжение для смачивания частиц слоя и достаточно низкую вязкость, чтобы сформировать жидкий мостик между частицами [15]. Агломерация из-за расплавления золы, в основном, вызвана появлением (локальных) пиковых температур, например, «горячих точек», которые выше заданной рабочей температуры кипящего слоя. «Горячая точка», возникающая в результате неравномерной подачи топлива или временной дефлюидизации одного из участков слоя, вызывает локальное повышение температуры, приводящее к плавлению золы [16].

Агломерация, связанная с образованием покрытия на частицах слоя, вызывается

осаждением на этих частицах газообразных неорганических соединений или твердой фазы золы [14]. Агломерация начинается со склеивания частиц с покрытием при достижении толщины покрытия определенной величины или при достижении температуры покрытия определённого значения [14]. Утверждается, что такая агломерация часто наблюдается в условиях длительного времени работы топki с кипящим слоем, а агломераты, образованные по такому механизму, обычно легко дробятся или распадаются, т.е. механическая связь между агломератами очень незначительна [17].

На процесс образования агломератов в кипящем слое влияют вид сжигаемой биомассы, наличие в биомассе различных загрязняющих ее включений, температура кипящего слоя, число псевдоожижения, химический состав инертного материала слоя. Агломерация часто наблюдается при сжигании в псевдоожиженном слое биомассы с использованием кварцевого песка в качестве материала слоя [17] из-за образования легкоплавких соединений в результате взаимодействия золы биомассы и материала слоя на основе SiO_2 [18, 19].

Взаимодействие золы биомассы и материала слоя, содержащего значительное количество SiO_2 , является одной из основных причин возникновения легкоплавких эвтектик. Замена материала слоя на основе SiO_2 альтернативными материалами, т.е. соединениями, содержащими алюминий, кальций, магний и железо, может замедлить тенденцию к агломерации в псевдоожиженном слое.

К таким альтернативным материалам относится оливин ($(MgFe)_2SiO_4$) [20, 21, 22]. Этот материал в качестве наполнителя слоя использовался при сжигании различных видов топлив (отходы оливок, кора, пшеничная солома [20], древесные отходы, биошлам, торф, куриный помет, твердые бытовые отходы [21], смесь осины и ивы [22]). Отмечается, что при сжигании некоторых видов биотоплива в кипящем слое оливина удалось повысить температуру начала дефлюидизации повышается по сравнению со сжиганием в слое кварцевого песка, а в некоторых случаях, например, при сжигании пшеничной соломы, этого эффекта достичь не удалось. Это означает, что необходимы

дополнительные исследования процессов сжигания разных видов биомассы, в том числе лузги подсолнечника, в кипящем слое оливинового песка.

Возможное решение проблемы дефлюидизации при замене кварцевого песка на оливиновый не означает, что будут решены проблемы с образованием отложением золы и коррозией конвективных поверхностей нагрева котлов при сжигании биомассы, зола которой содержит щелочные и щелочноземельные металлы, а также серу и хлор.

Предварительная промывка биомассы горячей водой считается перспективным методом улучшения топливных характеристик биомассы, не требующим использования химических добавок [23, 24]. Процесс промывки водой осуществляется при температуре до 240 °С; продолжительность процесса достигает одного часа [24]. При такой обработке образцов тополя, мискантуса, стеблей кукурузы, проса удалось увеличить теплоту сгорания биотоплива на 1...12% [24]. Отмечается [25], что в результате водной промывки в течение 1 часа при 80 °С значительно снижается содержание в золе химических элементов, вызывающих проблемы при сжигании биотоплива: калия на 93%, натрия на 96%, фосфора на 85% и хлора на 97%.

Недостатком процесса промывки является необходимость использования реакторов, работающих под высоким давлением, а также необходимость сушки биомассы после обработки.

Торрефикация биомассы представляет перспективной технологией с точки зрения повышения теплоты сгорания биомассы, снижения затрат на ее измельчение и удаления таких проблемных элементов, как хлориды щелочных металлов или сернистые соединения [26, 27].

Имеются предварительные результаты исследований, которые показывают, что можно совместить процесс водной промывки биомассы с процессом охлаждения биомассы после торрефикации [28]. Это позволит отказаться от сушки биомассы после водной промывки. Однако такой комбинированный процесс предварительной термохимической обработки биомассы (торрефикация + водная промывка) в достаточной

степени не исследован, также как не исследованы процессы сжигания таким образом обработанной биомассы в кипящем слое.

Высокое содержание щелочи и хлоридов в золе биомассы имеет важное значение при эксплуатации биотопливных котлов и котлов, предназначенных для совместного сжигания. Аэрозоли хлорида или сульфата калия могут образовываться во время горения и конденсироваться на поверхностях нагрева. Эти аэрозоли могут также обволакивать частицы летучей золы и вместе с ними осаждаться на поверхностях, что приводит к образованию смешанных, а порой и слоистых структур шлака. Кроме того, из-за присутствия щелочей температура плавления алюмосиликатной золы углей может снизиться в результате образования эвтектик с низкой температурой плавления [29].

При совместном сжигании биомассы образующиеся хлориды щелочных металлов более коррозионно-опасны, чем их сульфаты, так как имеют значительно более низкие температуры плавления. Следовательно, преобладающими являются механизмы коррозии под отложениями. Из-за коррозии труб пароперегревателя снижается температура пара, а значит, и КПД энергоблока [30, 31]. Считается, что хлориды щелочных металлов, особенно хлорид калия, являются веществами, ответственными за высокие скорости загрязнения и коррозии при сжигании одной биомассы или совместно с углем [32].

Коррозионная стойкость обеспечивается защитным оксидным слоем на поверхности труб. На углеродистых сталях слой оксида железа образуется при высоких температурах и замедляет дальнейшее окисление. На легированных хромом сталях, таких как нержавеющие стали, образовавшийся слой оксида хрома намного более устойчив к коррозии, чем слой оксида железа, и потому коррозионная стойкость более высокая [33]. Однако изготовление котла из нержавеющей стали резко повысит стоимость такого оборудования.

Нанесение высокотемпературных покрытий – альтернативный метод повышения коррозионной стойкости труб без использования высоколегированных материалов. В настоящее время изучаются диффузионные покрытия, выполненные термическим напылением

и наплавкой, для труб, работающих в режиме совместного сжигания. При поддержке различных промышленных партнеров Исследовательский институт DECHEMA (Германия) и международный Институт технологий сжигания и электростанций (IFK) совместно разрабатывают модели определения срока службы для сталей, используемых в качестве материала труб пароперегревателей. Изучаются характеристики биомассы и ее золы, образующейся в результате совместного сжигания, оцениваются диффузионные покрытия, наносимые с помощью суспензии (*Al*, *Cr*, *Si*) на металлические поверхности для защиты их от высокотемпературной коррозии. Авторы [34] определяли эффективность пяти покрытий, выполненных термическим напылением при совместном сжигании нескольких видов топлива в котле с ЦКС на электростанции Alholmens Kraft (Финляндия). Сжигаемая смесь состояла в среднем из 30% торфа, 10% угля, 50% биомассы (лесные остатки, деловая древесина и кора) и 10% строительных древесных отходов. При температуре 550 °C антикоррозионные покрытия котла имели лучшие характеристики по сравнению с ферритной сталью T92. При 750 °C у материала трубки A263 с покрытиями из *NiCr* и *NiCrTi* отмечена самая высокая коррозионная стойкость. Эксперименты показали, что покрытия, выполненные термическим напылением, могут обеспечить хорошую защиту котлов от коррозии на электростанциях, работающих на биомассе и подготовленном из биомассы и отходов топливе.

Также необходимо отметить, что, ввиду большого количеств летучих веществ, содержащихся в биомассе, необходимо завершить процесс горения в топке (это особенно важно при сжигании биомассы в котлах, изначально предусмотренных для сжигания угля) и исключить процесс горения биотоплива в трубах конвективной части котла, чтобы предотвратить расплавление золы и образование плотных отложений золы. Это возможно за счет сжигания биомассы в циклонно-слоевой топке [35–38].

Из приведенного анализа следует:

- сжигание биоотходов, в т.ч. отходов сельского хозяйства, лесной, деревообрабатывающей промышленности, позволяет решить экологические проблемы, связанные с утилизацией отходов, и экономиче-

ские проблемы, за счет снижения стоимости вырабатываемой при сжигании тепловой и электрической энергии;

- эффективное сжигание биоотходов возможно в топках с кипящим слоем, адаптированных к сжиганию топлива с переменной влажностью, зольностью и широким фракционным составом, характерном для биоотходов;

- из-за высокого содержания в золе биоотходов щелочных и щелочноземельных элементов надежное и эффективное сжигание биоотходов в кипящем слое фактически невозможно из-за шлакования слоя и дефлюидизации;

- из-за наличия в золе биоотходов соединений хлора сжигание биоотходов может сопровождаться коррозией конвективных поверхностей нагрева котла;

- известны методы решения отдельных проблем, возникающих при сжигании биоотходов (замена кварцевого песка, используемого как инертный материал, на материал, не содержащий соединений кремния, водная промывка биоотходов перед сжиганием, торрефикация биоотходов перед сжиганием, защита конвективных поверхностей нагрева котла с помощью специальных покрытий, сжигание биоотходов в циклонно-слоевой топке для снижения температуры топочных газов на выходе из топки и тем самым предотвращения расплавления отложений золы на конвективных поверхностях нагрева котла) не решают полностью проблему повышения эффективности и надежности биотопливных котлов или обладают низкой энергоэффективностью.

Из приведенного анализа следует, что обеспечение эффективности и надежности биотопливных котлов возможно за счет комплексного решения проблем:

- предотвращения агломерации при сжигании биотоплива в кипящем слое;

- снижения скорости роста отложений золы на конвективных поверхностях нагрева котлов и снижения содержания хлоридов в дымовых газах за счет предварительной торрефикации биомассы [35];

- защита конвективных поверхностей нагрева котлов, в т.ч. пароперегревателей, от коррозии и эрозии с помощью специальных покрытий.

Однако комплексного решения проблемы обеспечения эффективности и надежности биотопливных в известных исследованиях и технических решениях не предложено.

Литература

1. Anicic B., Lin W., Kim Dam-Johansen K.-D., Wu H. Agglomeration mechanism in biomass fluidized bed combustion – Reaction between potassium carbonate and silica sand // Fuel Processing Technology. – 2018, – V. 173. – P. 182-190.
2. Almark M., Hiltunen M. Alternative bed materials for high alkali fuels // Proceedings of FBC2005 18th International Conference on Fluidized Bed Combustion (May 22-25, 2005). – Canada. – Ontario, Toronto.
3. Cammarota A., Chirone R., Scala F. Bed agglomeration during the fluidized bed combustion of olive husk // Proceedings of FBC2005 18th International Conference on Fluidized Bed Combustion (May 22-25, 2005). – Canada. – Ontario, Toronto.
4. Scala F. Particle agglomeration during fluidized bed combustion: Mechanisms, early detection and possible countermeasures // Fuel Processing Technology. – 2018. – V. 171. – P. 31-38.
5. De Geyter S., Ohman M., Bostrom D., Eriksson M., Nordin A. Effects of Non-Quartz Minerals in Natural Bed Sand on Agglomeration Characteristics during Fluidized Bed Combustion of Biomass Fuels // Energy & Fuels. – 2007. – V. 21. – P. 2663-2668.
6. Nuutinen L.H., Tiainen M.S., Virtanen M.E., Enestam S.H., Laitinen R.S. Coating Layers on Bed Particles during Biomass Fuel Combustion in Fluidized-Bed Boilers // Energy & Fuels. – 2004. – V. 18. – P. 127-139.
7. Grubor B.D., Oka S.N., Ilic M.S., Dakic D.V., Arsic B.T., Biomass FBC combustion – bed agglomeration problems // Proc. 13th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion. – ASME. – 1995. – P. 515-522.
8. Perea-Moreno M.-A., Manzano-Agugliaro F., Perea-Moreno A.-J. Sustainable Energy Based on Sunflower Seed Husk Boiler for Residential Buildings // Sustainability. – 2018. – V. 10. – P. 3407.
9. Raclavska H., Juchelkova D., Roubicek V., Matysek D. Energy utilisation of biowaste – Sunflower-seed hulls for co-firing with coal // Fuel Processing Technology. – 2011. – V. 92. – P. 13-20.
10. Lin W., Dam-Johansen K., Frandsen F. Agglomeration in Bio-Fuel Fired Fluidized Bed Combustors // Chem. Eng. J. – 2003. – V. 96, № 1-3. – P. 171-185.
11. Bartels M., Lin W., Nijenhuis J., Kapteijn F., van Ommen, J.R. Agglomeration in Fluidized Beds at High Temperatures: Mechanisms, Detection and Prevention // Prog. Energy Combust. Sci. – 2008. – V. 34, № 5. – P. 633-666.
12. Morris J. D., Sheraz S., Chilton S., Nimmo W. Mechanisms and Mitigation of Agglomeration during Fluidize Bed Combustion of Biomass: A Review. // Fuel. – 2018. – V. 230. – P. 452-473.
13. Mettanant V., Basu P., Butler J. Agglomeration of Biomass Fired Fluidized №Bed Gasifier and Combustor // Can. J. Chem. Eng. – 2009. – V. 87, № 5. – P. 656-684.
14. Visser H. J. M. M., van Lith S. C., Kiel J. H. A. Biomass Ash-Bed Material Interactions Leading to Agglomeration in FBC // J. Energy Resour. Technol. – 2008. – V. 130, № 1. – P. 1-6.
15. Gatternig B., Karl J. Investigations on the Mechanisms of Ash-Induced Agglomeration in Fluidized-Bed Combustion of Biomass // Energy & Fuels. – 2015. – V. 29. – P. 931-941.
16. Olofsson, G. G.; Ye, Z.; Bjerle, I.; Andersson, A. Bed Agglomeration Problems in Fluidized-Bed Biomass Combustion // Ind. Eng. Chem. Res. – 2002. – V. 41, № 12. – P. 2888-2894.
17. Visser H. J. M., Hofmans H., Huijnen H., Kastelein R. Kiel J. H. A. Biomass Ash - Bed Material Interactions Leading to Agglomeration in Fluidised Bed Combustion and Gasification // Prog. Thermochem. Biomass Convers. – 2008. – P. 272-286.
18. Hupa M. Ash-Related Issues in Fluidized-Bed Combustion of Biomasses: Recent Research Highlights // Energy & Fuels. – 2012. – V. 26. – P. 4-14.
19. Ghaly A. E., Ergüdenler A., Laufer E. Study of Agglomeration Characteristics of Silica Sand-Straw Ash Mixtures Using Scanning Electronic Microscopy and Energy Dispersion X-Ray Techniques // Bioresour. Technol. – 1994. – V. 48, № 2. – P. 127-134.
20. De Geyter S., Öhman M., Boström D., Eriksson M., Nordin A. Effects of Non-Quartz Minerals in Natural Bed Sand on

Agglomeration Characteristics during Fluidized Bed Combustion of Biomass Fuels // *Energy & Fuels*. – 2007. – V. 21, № 5. – P. 2663-2668.

21. Nuutinen L. H., Tiainen M. S., Virtanen M. E., Enestam S. H., Laitinen R. S. Coating Layers on Bed Particles during Biomass Fuel Combustion in Fluidized-Bed Boilers // *Energy & Fuels*. – 2004. – V. 18, № 1. – P. 127-139.

22. Almark M., Hiltunen M. Alternative bed materials for high alkali fuels // *Proceedings of FBC2005 18th International Conference on Fluidized Bed Combustion* (May 22-25, 2005). – Canada. – Ontario, Toronto.

23. Jimenez-Gutierrez J. M., Verlinden R. A. J., van der Meer P. C., van der Wielen L. A. M., Straathof A. J. J. Liquid Hot Water Pretreatment of Lignocellulosic Biomass at Lab and Pilot Scale // *Processes*. – 2021. – V. 9. – P. 1518.

24. Runge T., Pamela Wipperfurth P., Zhang C. Improving biomass combustion quality using a liquid hot water treatment // *Biofuels*. – 2013. – V. 4, № 1. – P. 73-83.

25. Vamvuka D., Zografos D. Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion // *Fuel*. – 2004. – V. 83. – P. 2051-2057.

26. Lebendig F., Funcia I., Pérez-Vega R., Müller M. Investigations on the Effect of Pre-Treatment of Wheat Straw on Ash-Related Issues in Chemical Looping Gasification (CLG) in Comparison with Woody Biomass // *Energies*. – 2022. – V. 15. – P. 3422.

27. Abelha P., Vilela C. M., Nanou P., Carbo M., Janssen A., Leiser S. Combustion improvements of upgraded biomass by washing and torrefaction // *Fuel*. – 2019. – V. 253. – P. 1018-1033.

28. Nebyvaev A., Klimov D., Ryzhenkov A., Brulé M. Preliminary Results of Innovative Two-Stage Torrefaction Technology Applied for Thermochemical Treatment of Sunflower Husk // *Processes*. – 2023. – V. 11. – P. 2486.

29. Рябов Г.А. Совместное сжигание угля и ископаемых топлив – путь к декарбонизации производства тепла и электроэнергии (обзор) // *Теплоэнергетика*. – 2022. – № 6. – С. 1-15.

30. Niu Y., Tan H., Hui S. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures // *Prog. En ergy Combust. Sci.* – 2016. – V. 52. – P. 1-61.

31. Reduction of HCl emissions from combustion of biomass by alkali carbonate sorbents or by thermal pretreatment / X. Ren, E. Rokni, Y. Liu, Y.A. Levendis // *J. Energy Eng.* – 2018. – V. 144, № 4. – P. 04018045.

32. Zimmerling S. VGB. Essen, Germany, personal communication. – July 2020.

33. Зеликов Е.Н., Рябов Г.А., Дик Э.П., Тугов А.Н. Загрязнение и коррозия пароперегревателей котлов на ТЭС, сжигающих твердые бытовые отходы и биомассу // *Теплоэнергетика*. – 2008. – № 11. – С. 73-77.

34. Oksa M., Metsäjoki J., Kärki J. Corrosion testing of thermal spray coatings in a biomass cofiring power plant // *Coatings*. – 2016. – V. 6, № 4. – P. 13.

35. Pitsukha E.A., Buchilko É.K., Teplitskii Y.S. et al. Specific Features of the Combustion Process and Thermal Calculation of Two-Chamber Cyclone-Bed Furnaces // *J. Eng Phys Thermophy.* – 2023. – V. 96. – P. 1875-1883.

36. Pitsukha E.A., Teplitskii Y.S. & Buchilko É.K. Hydrodynamics of a Cyclone Chamber with a Varying Direction of Tangential Blowing // *J. Eng Phys Thermophy.* – 2023. – V. 96. – P. 1290-1303.

37. Teplitskii Y.S., Pitsukha E.A., Roslik A.R. Characteristic Features of the Hydrodynamics and Combustion of Fine Fuel Particles in the Vortex Zone of a Cyclone-Grate-Fired Chamber // *J. Eng Phys Thermophy.* – 2023. – V. 96. – P. 1162-1171.

38. Pitsukha E.A., Buchilko E.K., Teplitskii, Y.S. Cyclone-Bed Furnaces: Experimental Studies and Thermal Design // *Therm. Eng.* – 2020. – V. 67. – P. 374-386.

39. Ren X., Sun R., Chi H.-H., Meng X., Li Y., Levendis Y. Hydrogen chloride emissions from combustion of raw and torrefied biomass // *Fuel*. – 2017. – V. 200. – P. 37-46.

References

1. Anicic, B., Lin, W., Kim, Dam-Johansen K.-D., & Wu, H. (2018). Agglomeration mechanism in biomass fluidized bed combustion – Reaction between potassium carbonate and silica sand, *Fuel Processing Technology*, 173, 182-190.

2. Almark, M., Hiltunen, M. (2005, May 22-25) Alternative bed materials for high alkali fuels. *Proceedings 18th International Conference on Fluidized Bed Combustion, Toronto*,

Ontario, Canada.

3. Cammarota, A., Chirone, R., & Scala, F. (2005, May 22-25). Bed agglomeration during the fluidized bed combustion of olive husk. *Proceedings of FBC2005 18th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, Canada, Ontario, Toronto.

4. Scala, F. (2018). Particle agglomeration during fluidized bed combustion: Mechanisms, early detection and possible countermeasures. *Fuel Processing Technology*, 171, 31-38.

5. De Geyter, S., Ohman, M., Bostrom, D., Eriksson, M., & Nordin, A. (2007). Effects of Non-Quartz Minerals in Natural Bed Sand on Agglomeration Characteristics during Fluidized Bed Combustion of Biomass Fuels. *Energy & Fuels*, 21, 2663-2668.

6. Nuutinen, L. H., Tiainen, M. S., Virtanen, M. E., Enestam, S. H., & Laitinen, R. S. (2004). Coating Layers on Bed Particles during Biomass Fuel Combustion in Fluidized-Bed Boilers. *Energy & Fuels*, 18, 127-139.

7. Grubor, B. D., Oka, S. N., Ilic, M. S., Dakic, D. V., & Arsic, B. T. (1995). Biomass FBC combustion – bed agglomeration problems. *Proc. 13th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion*, ASME, 515-522.

8. Perea-Moreno, M.-A., Manzano-Agugliaro, F., & Perea-Moreno A.-J. (2018). Sustainable Energy Based on Sunflower Seed Husk Boiler for Residential Buildings. *Sustainability*, 10, 3407.

9. Raclavska, H., Juchelkova, D., Roubicek, V., & Matysek, D. (2011). Energy utilisation of biowaste – Sunflower-seed hulls for co-firing with coal. *Fuel Processing Technology*, 92, 13-20.

10. Lin, W., Dam-Johansen, K., & Frandsen, F. (2003). Agglomeration in Bio-Fuel Fired Fluidized Bed Combustors. *Chem. Eng. J.* 2003, 96 (1-3), 171-185.

11. Bartels, M., Lin, W., Nijenhuis, J., Kapteijn, F., van Ommen, J. R. (2008). Agglomeration in Fluidized Beds at High Temperatures: Mechanisms, Detection and Prevention. *Prog. Energy Combust. Sci.* 34(5), 633-666.

12. Morris, J. D., Sheraz, S., Chilton, S., & Nimmo, W. (2018). Mechanisms and Mitigation of Agglomeration during Fluidize Bed Combustion of Biomass: A Review. *Fuel*, 230, 452-473.

13. Mettanan, V., Basu, P., & Butler, J. (2009). Agglomeration of Biomass Fired Fluidized Bed Gasifier and Combustor. *Can. J. Chem. Eng.*, 87 (5), 656-684.

14. Visser, H. J. M. M., van Lith, S. C., & Kiel, J. H. A. (2008). Biomass Ash-Bed Material Interactions Leading to Agglomeration in FBC. *J. Energy Resour. Technol.*, 130(1), 1-6.

15. Gatternig, B., Karl, J. (2015). Investigations on the Mechanisms of Ash-Induced Agglomeration in Fluidized-Bed Combustion of Biomass. *Energy & Fuels*, 29, 931-941.

16. Olofsson, G. G., Ye, Z., Bjerle, I., & Andersson, A. (2002). Bed Agglomeration Problems in Fluidized-Bed Biomass Combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(12), 2888-2894.

17. Visser, H. J. M., Hofmans, H., Huijnen, H., Kastelein, R., & Kiel, J. H. A. (2008). Biomass Ash - Bed Material Interactions Leading to Agglomeration in Fluidised Bed Combustion and Gasification. *Prog. Thermochem. Biomass Convers.*, 272-286.

18. Hupa, M. (2012). Ash-Related Issues in Fluidized-Bed Combustion of Biomasses: Recent Research Highlights. *Energy & Fuels*, 26, 4-14.

19. Ghaly, A. E., Ergüdenler, A., & Laufer, E. (1994). Study of Agglomeration Characteristics of Silica Sand-Straw Ash Mixtures Using Scanning Electronic Microscopy and Energy Dispersion X-Ray Techniques. *Bioresour. Technol.*, 48(2), 127-134.

20. De Geyter, S., Öhman, M., Boström, D., Eriksson, M., & Nordin, A. (2007). Effects of Non-Quartz Minerals in Natural Bed Sand on Agglomeration Characteristics during Fluidized Bed Combustion of Biomass Fuels. *Energy & Fuels*, 21(5), 2663-2668.

21. Nuutinen, L. H., Tiainen, M. S., Virtanen, M. E., Enestam, S. H., & Laitinen, R. S. (2004). Coating Layers on Bed Particles during Biomass Fuel Combustion in Fluidized-Bed Boilers. *Energy & Fuels*, 18(1), 127-139.

22. Almark, M., Hiltunen, M. (2005, May 22-25). Alternative bed materials for high alkali fuels. *Proceedings of FBC2005 18th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, Toronto, Ontario, Canada.

23. Jimenez-Gutierrez, J. M., Verlinden, R. A. J., van der Meer, P. C., van der Wielen, L. A. M., & Straathof, A. J. J. (2021). Liquid Hot Water Pretreatment of Lignocellulosic Biomass at Lab and Pilot Scale. *Processes*, 9, 1518.

24. Runge, T., Pamela Wipperfurth, P., & Zhang, C. (2013). Improving biomass combustion quality using a liquid hot water treatment. *Biofuels*, 4(1), 73-83.

25. Vamvuka, D., Zografos, D. (2004). Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion. *Fuel*, 83, 2051-2057.
26. Lebendig, F., Funcia, I., Pérez-Vega, R., & Müller, M. (2022). Investigations on the Effect of Pre-Treatment of Wheat Straw on Ash-Related Issues in Chemical Looping Gasification (CLG) in Comparison with Woody Biomass. *Energies*, 15, 3422.
27. Abelha, P., Vilela, C. M., Nanou, P., Carbo, M., Janssen, A., & Leiser, S. (2019). Combustion improvements of upgraded biomass by washing and torrefaction. *Fuel*, 253, 1018-1033.
28. Nebyvaev, A., Klimov, D., Ryzhenkov, A., & Brulé, M. (2023). Preliminary Results of Innovative Two-Stage Torrefaction Technology Applied for Thermochemical Treatment of Sunflower Husk. *Processes*, 11, 2486.
29. Ryabov, G. A. (2022). Co-combustion of coal and fossil fuels – a path to decarbonization of heat and electricity production (review). *Thermal Power Engineering*, (6), 1-15.
30. Niu, Y., Tan, H., & Hui, S. (2016). Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 52, 1-61.
31. Ren, X. E., Rokni, Y., Liu, Y.A. (2018). Levendis Reduction of HCl emissions from combustion of biomass by alkali carbonate sorbents or by thermal pretreatment. *J. Energy Eng.*, 144(4), 04018045.
32. Zimmerling, S. (July, 2020). VGB. Essen, Germany, personal communication.
33. Zelikov, E. N., Ryabov, G. A., Dik, E. P., & Tugov, A. N. (2008). Fouling and corrosion of superheaters of boilers at thermal power plants burning municipal solid waste and biomass. *Thermal Power Engineering*, (11), 73-77. (in Russ.)
34. Oksa, M., Metsäjoki, J., & Kärki, J. (2016). Corrosion testing of thermal spray coatings in a biomass cofiring power plant. *Coatings*, 6(4), 13.
35. Pitsukha, E. A., Buchilko, É. K., Teplitskii, Y. S. et al. (2023). Specific Features of the Combustion Process and Thermal Calculation of Two-Chamber Cyclone-Bed Furnaces. *J. Eng Phys Thermophy*, 96, 1875-1883.
36. Pitsukha, E. A., Teplitskii, Y. S. & Buchilko, É. K. (2023). Hydrodynamics of a Cyclone Chamber with a Varying Direction of Tangential Blowing. *J. Eng Phys Thermophy*, 96, 1290-1303.
37. Teplitskii, Y. S., Pitsukha, E. A. & Roslik, A. R. (2023). Characteristic Features of the Hydrodynamics and Combustion of Fine Fuel Particles in the Vortex Zone of a Cyclone-Grate-Fired Chamber. *J Eng Phys Thermophy*, 96, 1162-1171.
38. Pitsukha, E. A., Buchilko, E. K. & Teplitskii, Y. S. (2020). Cyclone-Bed Furnaces: Experimental Studies and Thermal Design. *Therm. Eng.*, 67, 374-386.
39. Ren, X., Sun, R., Chi, H.-H, Meng, X., Li, Y., & Levendis, Y. (2017). Hydrogen chloride emissions from combustion of raw and torrefied biomass. *Fuel*, 200, 37-46.

Информация об авторах

Милованов Олег Юрьевич, к.т.н., с.н.с., Национальный исследовательский университет «МЭИ» (НИУ «МЭИ»), г. Москва, Российская Федерация

Климов Дмитрий Владимирович, к.т.н., с.н.с., НИУ «МЭИ», г. Москва, Российская Федерация

Кузьмин Сергей Николаевич, к.т.н., с.н.с., НИУ «МЭИ», г. Москва, Российская Федерация

Григорьев Сергей Владимирович, к.т.н., в.н.с., НИУ «МЭИ», г. Москва, Российская Федерация

Милованов Кирилл Игоревич, инженер, НИУ «МЭИ», г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Oleg Yu. Milovanov, Ph.D. in Technical Sciences, senior researcher, National Research University «Moscow Power Engineering Institute», Moscow, Russian Federation

Dmitry V. Klimov, Ph.D. in Technical Sciences, senior researcher, National Research University «Moscow Power Engineering Institute», Moscow, Russian Federation

Sergey N. Kuzmin, Ph.D. in Technical Sciences, senior researcher, National Research University «Moscow Power Engineering Institute», Moscow, Russian Federation

Sergey V. Grigor'ev, Ph.D. in Technical Sciences, leading researcher, National Research University «Moscow Power Engineering Institute», Moscow, Russian Federation

Kirill I. Milovanov, engineer, National Research University «Moscow Power Engineering Institute», Moscow, Russian Federation



**КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА
ОТ КОРРОЗИИ – ОБЩИЕ ВОПРОСЫ**

Тип статьи: научная, оригинальная

**CORROSION AND CORROSION
PROTECTION – GENERAL ISSUES**

Article type: original

<https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.113.3-4>

**Потенциостатическое исследование алюминиевого сплава
AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин с лантаном
в среде водного раствора NaCl**

И.Н. Ганиев[✉], С.С. Савдуллоева, С.У. Худойбердизода[✉], Дж.Х. Джайлоев

Институт химии имени В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана,
Республика Таджикистан, 734063 г. Душанбе, ул. Айни, д. 299/2

e-mail: ganievizatullo48@gmail.com; saidmir010992@mail.ru

Аннотация. В статье приведены результаты потенциостатического исследования алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин с лантаном в среде водного раствора NaCl с концентрацией 0,03; 0,3 и 3,0 масс. %, при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с. Добавка лантана к алюминиевому сплаву AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин составляла 0,01...1,0 масс. %. Показано, что легирование лантаном указанного сплава снижает скорость его коррозии на 8...13%, что сопровождается сдвигом электрохимических потенциалов в область положительных значений. Рост концентрации NaCl в водном растворе способствует увеличению скорости коррозии сплавов, независимо от их состава, и смещению электрохимических потенциалов в отрицательном направлении.

Ключевые слова: потенциостатический метод, алюминиевый сплав AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин, лантан, электрохимическое поведение, водный раствор NaCl, скорость коррозии, потенциал свободной коррозии

Для цитирования: Ганиев И.Н., Савдуллоева С.С., Худойбердизода С.У., Хусейнович Дж.Х. Потенциостатическое исследование алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин с лантаном в среде водного раствора NaCl // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 3. – С. 41-49. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.113.3-4>

Статья получена 25.04.2024. Принята к публикации 11.08.2024. Опубликовано 01.09.2024.

**Potentiostatic Study of Aluminum Alloy AlMg5.5Li2.1Zr0.15 Type
Duralumine with Lanthanum in an Aqueous Solution of NaCl**

**Izatullo N. Ganiev[✉], Salima S. Savdulloeva, Saidmiri U. Khudoiberdizoda[✉],
Jamshed H. Dzhayloev**

V.I. Nikitin Chemistry Institute of the National Academy of Sciences of Tajikistan,
299/2, Sadriddin Aini st., Dushanbe, 734063, Republic of Tajikistan

e-mail: ganievizatullo48@gmail.com; saidmir010992@mail.ru

Abstract. The article presents the results of a potentiostatic study of aluminum alloy AlMg5.5Li2.1Zr0.15 type duralumin with lanthanum in an aqueous solution of NaCl with a concentration of 0.03; 0.3 and 3.0 wt. %, at a potential sweep rate of 2 mV/s. The addition of lanthanum to the aluminum alloy AlMg5.5Li2.1Zr0.15 of the duralumin type was 0.01...1.0 wt. %. It has been shown that doping the specified alloy with lanthanum reduces its corrosion rate by 8...13%, which is accompanied by a shift of electrochemical potentials to the region of positive values. An increase in the concentration of NaCl in an aqueous solution contributes to an increase in the corrosion rate of alloys, regardless of their composition, and a shift of electrochemical potentials in the negative direction of the ordinate axis.

Keywords: potentiostatic method, AlMg5.5Li2.1Zr0.15 aluminum alloy of the duralumin type, lanthanum, electrochemical behavior, NaCl aqueous solution, corrosion rate, free corrosion potential

For citation: Ganiev, I. N., Savdulloeva, S. S., Khudoiberdizoda, S. U., & Dzhayloev, J. H. (2024). Potentiostatic Study of Aluminum Alloy AlMg5.5Li2.1Zr0.15 Type Duralumine with Lanthanum in an Aqueous Solution of NaCl. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 29(3), 41-49. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.113.3-4>

Received 25 April, 2024. Accepted for publication August 11, 2024. Published September 01, 2024.

Введение

Проблема снижения металлоемкости машин, приборов, механизмов и других изделий в последние годы приобрела первостепенное значение. Для решения этой проблемы важнейшим является максимальное расширение области применения алюминиевых сплавов.

Примеры применения алюминиевых сплавов в электротехнике, машиностроении, строительстве, быту многообразны. Известно, однако, что коррозия металлов сопутствует техническому их применению и причиняет хозяйству огромные убытки. Хотя за последние десятилетия потери металлов от коррозии резко сократились в результате выявления различных причин ее и изучения методов борьбы с ней, тем не менее потери все ещё недопустимо велики [1].

Для борьбы с коррозией затрачиваются колоссальные средства – на ремонт поврежденного оборудования, защитные покрытия на металле, увеличение припусков при проектировании металлических конструкций, на более дорогие высоколегированные сплавы. С коррозией связаны также большие косвенные расходы, вызванные остановками и авариями оборудования и др., вред коррозии многообразен: помимо выхода из строя машин, аппаратов, станков, приборов и других изделий, ухудшаются технические свойства эксплуатирующихся изделий – пластичность, твердость, прочность и т.д. Условия, в которых работают металлические изделия в ряде современных отраслей техники, а именно: высокие температуры и давления, переменные нагрузки, агрессивные среды и т.п., особенно благоприятствуют коррозионным процессам и вынуждают применять различные методы борьбы с ними.

Таким образом, защита металлов от коррозионного разрушения и создание новых коррозионностойких сплавов имеют огромное народнохозяйственное значение. Успешное развитие техники неразрывно связано с необходимостью изыскания новых конструкционных материалов повышенной коррозионной стойкости и усовершенствования методов защиты от коррозии [2].

В последние годы находит широкое применение большая группа коррозионностойких, самозакаливающихся свариваемых алюминиевых сплавов. Использо-

вание этих сплавов для производства литых и лито-сварных конструкций, работающих во всех климатических условиях, требует систематического ознакомления с последними достижениями в области разработки и производства новых сплавов, методами испытания их на коррозионную стойкость и коррозию под напряжением в различных средах. Такие данные в литературе практические отсутствуют, а опубликованные в специальных изданиях сведения носят разрозненный характер [3].

Дюралюмины хорошо деформируются и в горячем, и в холодном состояниях: для их упрочнения обычно применяют закалку в воде и естественное старение. Наибольшее упрочнение достигается в течение первых суток после закалки и практически заканчивается в течение пяти суток. Наиболее прочные алюминиевые сплавы – сплавы типа В95, содержащие 6% *Zn*, 2,3% *Mg*, 1,7% *Cu*, 0,4% *Mn*, 0,2% *Cr*. Но, применяя их, следует иметь в виду, что эти сплавы еще менее коррозионностойки, чем дюралюмины, и не пригодны для работы при температурах выше 150 °С, так как их прочностные характеристики сильно понижаются при повышенной температуре. Известно много других сложных деформируемых сплавов дляковки, штамповки и работы при повышенных температурах: АК4, АК6, АК8, АК4-1 [4-6].

К сплавам системы *Al – Mg* относится большая группа широко используемых в промышленности сплавов: АМг0,5; АМг1; АМг3; АМг4; АМг5; АМг6. Из них изготавливают почти все виды полуфабрикатов: листы, плиты, поковки, штамповки, прессованные изделия (прутки, профили, панели, трубы) и проволоку. Все сплавы рассматриваемой группы хорошо свариваются всеми видами сварки. Для сплавов системы *Al – Mg* электрохимические факторы в коррозионном растрескивании играют значительно большую роль, чем для сплавов других систем. Поэтому предотвращение образования пленки β -фазы по границам зерен целесообразно и для повышения сопротивления *KP* (коррозионное растрескивание). В производственных условиях именно такой способ повышения сопротивления *KP* среднелегированных магналиев нашел широкое распространение [7-9].

Благодаря сочетанию низкой плотности,

высокого модуля упругости, коррозионной стойкости и хорошей свариваемости применение сплавов системы *Al-Mg-Li* в аэрокосмической технике непрерывно расширяется [10-12].

При исследовании коррозии условия эксплуатации можно моделировать на образцах металлов с учётом значимых факторов (лабораторные испытания), деталях и узлах на коррозионно-климатических станциях или микологических площадках на опытных образцах техники (испытания в природных условиях). Испытания могут быть длительными и ускоренными. К ускоренным методам коррозионных исследований относится потенциостатический метод [13-16].

Целью настоящей работы является потенциостатическое исследование анодного поведения алюминиевого сплава $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$ ($Al + 5,5$ масс.% $Mg + 2,1$ масс.% $Li + 0,15$ масс.% Zr) типа дюралюмин с лантаном в среде водного раствора *NaCl*, как имитатора морской среды. Согласно существующему ГОСТу 9.017-74 «Единая система защиты от коррозии и старения», электрохимические исследования сплавов в лабораторных условиях проводятся в среде 3%-ого водного раствора *NaCl*. Это нейтральная среда, приближенная к морской воде.

Материалы и методика исследования

Сплавы для исследования получали из алюминия марки А 5 (ГОСТ Р 57434-2017), магния металлического (ГОСТ 804-93), лития металлического (ГОСТ 8775.0-87), циркония металлического (ГОСТ 25278.10-82), и лантана металлического (ГОСТ 23862.5-79). В шахтных лабораторных печах типа СШОЛ предварительно синтезировали лигатуры алюминия с 2,0 масс.% циркония и с 10 масс.% лантаном. Шихтовку сплавов проводили с учётом угара лантана, магния и лития. Химический анализ основных компонентов сплава проводился в Центральной заводской лаборатории ОАО «ТалКО», (г. Турсунзаде, Республика Таджикистан). Исследованиям подвергали сплавы массы которых отличался от массы шихты не более чем на 2% отн. В графитовой изложнице из полученных сплавов отливали цилиндрические образцы диаметром 8 мм, длиной 140 мм.

Электрохимические исследования проводились потенциостатическим методом в

потенциодинамическом режиме на потенциостате ПИ-50.1.1, при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с. Сигнал от прибора передавался на программатор ПР-8 и сохранялся на ЛКД-4. Исследования проводили в среде водного раствора *NaCl* различной концентрации. Образцы сплавов перед началом электрохимических измерений выдерживались до достижения стационарного потенциала или потенциала свободной коррозии $E_{св.кор.}$, значения которого устанавливается по зависимости потенциал (E , В) – время (t , мин.) в течение 1-го часа выдержки в растворе хлорида натрия. Установившиеся значения $E_{св.кор.}$ сплавов подтверждается более длительной выдержкой в течение 1...3 сут.

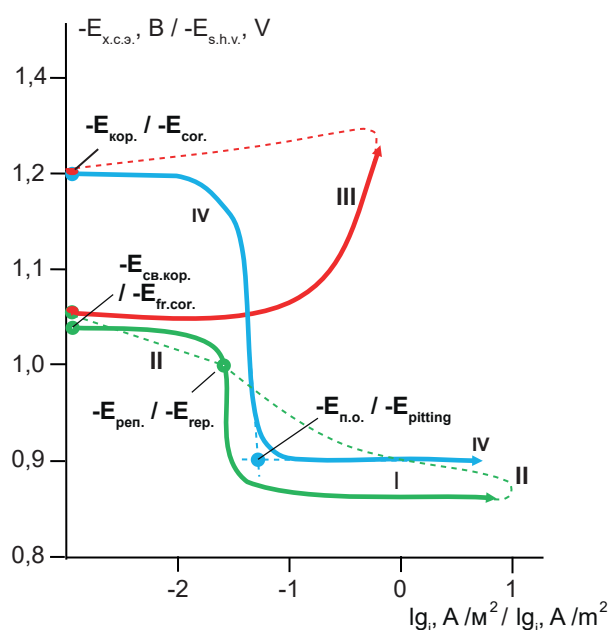
При электрохимических исследованиях образцы поляризовали в положительном направлении, исходя от потенциала, установившегося (потенциал свободной коррозии или стационарного $E_{св.кор.}$), до значения потенциала, при котором происходит резкое возрастание плотности тока до $-lg_i = 1$ А/м² (рис. 1, кривая I). Образцы далее поляризовали в обратном направлении (до значения потенциала –1,2В) (рис. 1, кривые II и III), что позволило подщелачивать приэлектродный слой образца и снять оксидную плёнку с поверхности электрода. Затем, образцы снова поляризовали в положительном направлении (рис. 1, кривая IV). При таком переходе фиксируется потенциал питтингообразования ($E_{п.о.}$).

Основные электрохимические характеристики сплавов определяли из вышеописанных потенциодинамических кривых, т.е. потенциалы коррозии ($E_{кор.}$), питтингообразования ($E_{п.о.}$) и репассивации ($E_{рп.}$).

По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

- $E_{ст.}$ или $-E_{св.кор.}$ – стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии;
- $E_{рп.}$ – потенциал репассивации;
- $E_{кор.}$ – потенциал коррозии;
- $E_{п.о.}$ – потенциал питтингообразования;
- $i_{кор.}$ – ток коррозии.

Плотность тока рассчитывался из тафелевских участков катодной кривой, имеющей угол наклона $b_k = 0,12$. Скорость коррозии, являющаяся функцией тока коррозии, определялась по формуле:



$$K = i_{кор.} \cdot \kappa,$$

где κ – электрохимический эквивалент алюминия, среднее значение которого составляет 0,335 г/А·ч. В работах [17-19] описана подробная методика исследования анодного поведения сплавов.

Результаты электрохимических исследований легированного лантаном алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюминий, представлены на рис. 2-4

Рис. 1. Полная поляризационная (2мВ/с) кривая алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин в среде водного раствора 3,0% NaCl

Fig. 1. Full polarization (2 mV/s) curve of aluminum alloy AlMg5.5Li2.1Zr0.15 type duralumin, in an aqueous solution of 3.0% NaCl

Таблица. Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин с лантаном, в среде водного раствора NaCl

Table. Corrosion-electrochemical characteristics of aluminum alloy AlMg5.5Li2.1Zr0.15 type duralumin with lanthanum, in an aqueous solution of NaCl

Среда NaCl / medium NaCl	Содержание лантана в сплаве / Lanthanum content in alloy	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.) / Electrochemical potentials, V (c.s.e.)				Скорость коррозии / Corrosion rate	
		$-E_{св.кор.} / -E_{fr.cor.}$	$-E_{кор.} / -E_{cor.}$	$-E_{н.о.} / -E_{pit}$	$-E_{pn} / -E_{rep}$	$i_{кор} \cdot 10^2, \text{ A/m}^2$ $/ i_{cor} \cdot 10^2, \text{ A/m}^2$	$K \cdot 10^3, \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}$ $/ K \cdot 10^3, \text{ g/(m}^2 \cdot \text{h)}$
0,03	0,0	0,790	1,000	0,670	0,740	7,1	23,78
	0,01	0,760	0,973	0,647	0,718	6,8	22,78
	0,1	0,750	0,964	0,638	0,709	6,6	22,11
	0,5	0,739	0,955	0,629	0,699	6,4	21,44
	1,0	0,728	0,945	0,620	0,690	6,2	20,77
0,3	0,0	0,900	1,070	0,780	0,870	9,0	30,15
	0,01	0,875	1,038	0,753	0,838	8,7	29,14
	0,1	0,863	1,029	0,744	0,828	8,5	28,47
	0,5	0,852	1,019	0,734	0,819	8,3	27,80
	1,0	0,840	1,010	0,725	0,810	8,1	27,13
3,0	0,0	1,043	1,200	0,900	1,000	10,9	36,51
	0,01	1,011	1,172	0,873	0,977	10,6	35,51
	0,1	1,000	1,161	0,864	0,968	10,4	34,84
	0,5	0,988	1,150	0,854	0,959	10,2	34,17
	1,0	0,977	1,139	0,845	0,950	10,0	33,50

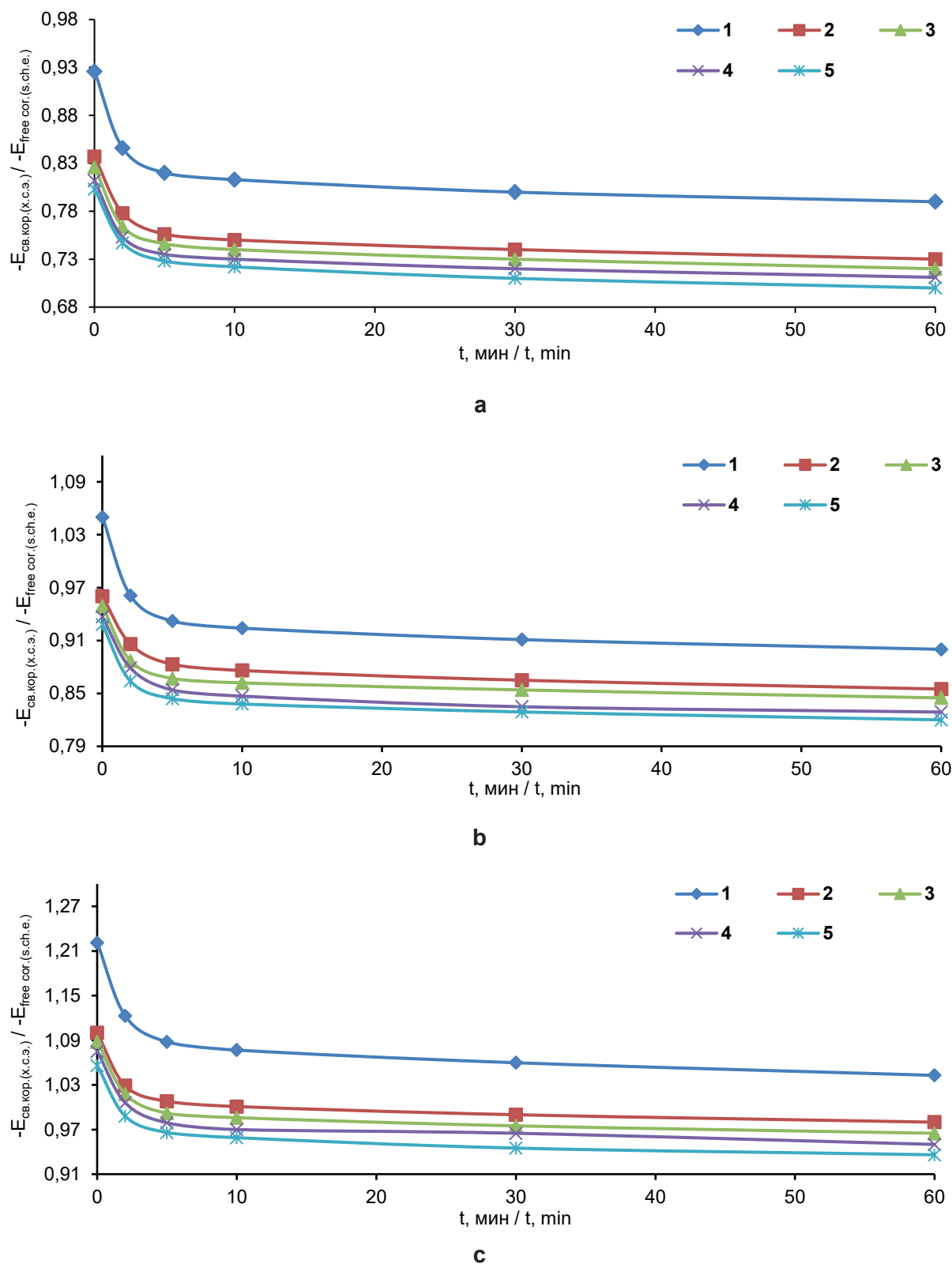


Рис. 2. Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) алюминиевого сплава AIMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин с лантаном, масс. %: 0,05(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5) в среде водного раствора 0,03%(а), 0,3 %(b) и 3,0% (с) NaCl

Fig. 2. Time dependence of the free corrosion potential ($-E_{fr.cor.}$, V) of aluminum alloy AIMg5.5Li2.1Zr0.15 type duralumin with lanthanum, wt. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5) in an aqueous solution of 0.03% (a), 0.3% (b) and 3.0% (c) NaCl

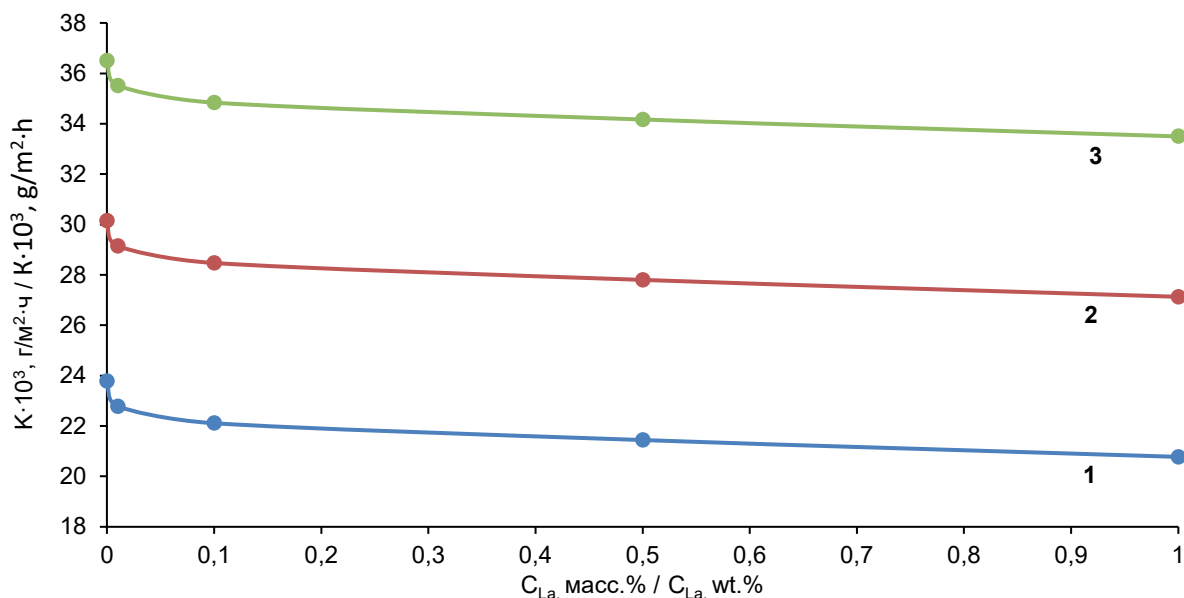


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин с лантаном в среде водного раствора 0,03% (1); 0,3% (2); и 3,0% (3) NaCl

Fig. 3. Dependence of the corrosion rate of aluminum alloy AlMg5.5Li2.1Zr0.15 type duralumin with lanthanum in an aqueous solution of 0.03% (1); 0.3% (2); and 3.0% (3) NaCl

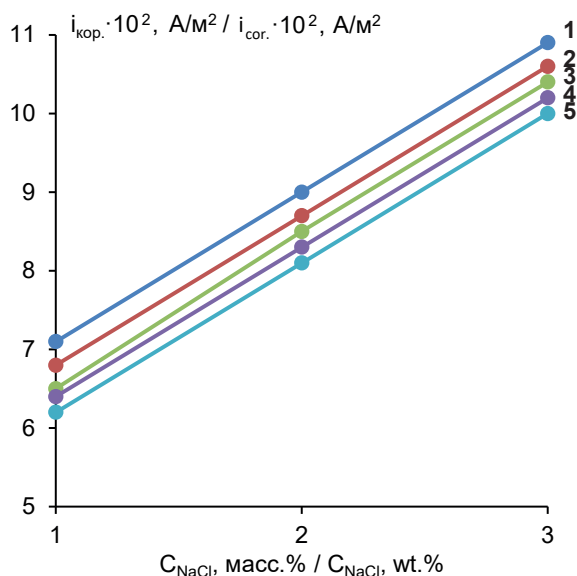


Рис. 4. Зависимость плотности анодного тока алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин (1), содержащего лантан, масс. %: 0,01(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5) от концентрации NaCl

Fig. 4. Dependence of the anodic current density of aluminum alloy AlMg5.5Li2.1Zr0.15 type duralumin (1), containing lanthanum, wt. %: 0.01(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5) from NaCl concentration

и в табл. Видно, что по мере разбавления водного раствора NaCl, $E_{св.кор.}$ смещается в область положительных значений, особенно в первые 5...10 минут от начала погружения электрода в раствор. Стабилизация $E_{св.кор.}$ происходит после 20...40 минут от начала погружения электрода в раствор. Данная зависимость свидетельствует о пассивации поверхности образца в результате формирования защитной оксидной плёнки. Например, после одного часа выдержки в водном растворе 0,03 % NaCl $E_{св.кор.}$ не легированного сплава составляет -0,790 В, а у сплава, содержащего 1,0 масс. % лантана $E_{св.кор.}$ равняется -0,728 В.

Результаты исследования коррозионно-электрохимических исследований алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15% типа дюралюмин с лантаном в среде водного раствора NaCl с концентрацией 0,03; 0,3 и 3,0 масс. %, обобщены в табл. Как видно, с увеличением содержания лантана в сплаве AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин, потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в положительную область значений, т.е. легирование лантаном алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 снижает его скорость

коррозии на 8...13%.

На *рис. 3* представлена графическая зависимость скорости коррозии алюминиевого сплава $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$ типа дюралюмин от содержания лантана в нём в среде водного раствора NaCl различной концентрации. Добавка лантана во всех изученных средах способствует снижению скорости коррозии исходного алюминиевого сплава.

Зависимость плотности тока коррозии алюминиевого сплава $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$ типа дюралюминий с лантаном показан на *рис. 4*. Легирование лантаном снижает величину плотности тока коррозии исходного сплава $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$ типа дюралюмин. С ростом концентрации хлорид – иона в водном растворе NaCl наблюдается рост плотности тока коррозии сплавов независимо от содержания лантана в них.

Выводы

1. С ростом концентрации лантана в алюминиевом сплаве $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$ потенциал свободной коррозии смещается в положительном направлении. При переходе от слабого к сильному водному раствору NaCl наблюдается уменьшение величины потенциала свободной коррозии независимо от содержания легирующего компонента.

2. Рост концентрации легирующего компонента (лантана) в сплаве $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$ способствует увеличению величины потенциалов питтингообразования и репассивации во всех средах независимо от концентрации водного раствора NaCl .

3. С ростом концентрации водного раствора NaCl увеличивается плотность тока коррозии и, соответственно, скорость коррозии алюминиевого сплава $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$ типа дюралюмин с лантаном.

4. Установлено, что коррозионная устойчивость повышается на 8...13%, при легировании лантаном до 1.0 масс. % алюминиевого сплава $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$ типа дюралюмин, в среде водного раствора NaCl .

5. Изменения всех вышеуказанных электрохимических показателей процесса коррозии алюминиевого сплава $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$ типа дюралюмин объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплава при его легировании лантаном.

Литература

1. Постников Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы. – Москва: Металлургия, 1976. – 300 с.

2. Лужникова Л.П. Материалы в машиностроении, Т.1. Цветные металлы и сплавы. – М.: «Машиностроение», 1967. – 287 с.

3. Тарасенко Л.В., Колобнев Н.И., Хохлатова Л.Б. Фазовый состав и механические свойства сплавов системы $\text{Al} - \text{Mg} - \text{Li} - \text{Me}$ // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2008. – № 2. – С. 40-43.

4. Фридляндер И.Н. Современные алюминиевые, магниевые сплавы и композиционные материалы на их основе // Металловедение и терм. обр. металлов. – 2002. – № 7. – С. 24-29.

5. Фридляндер И.Н., Колобнев Н.И., Хохлатова Л.Б. и др. // Труды 7-ой Международной конференции по алюминиевым сплавам (ICAA-7). – 2000. – Т. 3. – С. 1393-1397.

6. Антипов В.В., Лавров Н.А., Сухоиваненко В.В., Сенаторова О.Г. Опыт применения Al-Li -сплава 1441 и слоистых материалов на его основе в гидросамолётах // Цветные металлы. – 2013. – № 9. – С. 46-50.

7. Синявский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. – Москва: Металлургия, 1986. – С.155-165.

8. Прач Е.Л., Михайленков К.В. Разработка нового литейного сплава системы Al-Mg-Si-Mn с добавкой лития // Литейное производство. – 2014. – № 7. – С. 13-15.

9. Шеметев Г.Ф. Алюминиевые сплавы: составы, свойства, применение. Учебное пособие по курсу «Производство отливок из сплавов цветных металлов». Часть I (Электронный ресурс). – Санкт-Петербург. – 2012. – 155 с.

10. Шевченко А.А. Химическое сопротивление неметаллических материалов и защита от коррозии. – М.: Колос, 2006. – 248 с.

11. Строганов Г.Б., Ротенберг В.А., Гершман Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием. – М.: Металлургия, 1977. – 272 с.

12. Лаптев А.Б., Кравцов В. В. Коррозия алюминия и сплавов на его основе в химических средах // в книге: Коррозия алюминиевых сплавов. – Москва: ВИАМ, 2021. – С. 250-258.

13. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брык-

син И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. / Под ред. акад. Я.М. Колотыркина. – Л.: Химия, 1972. – 240 с.

14. Ганиев И.Н., Джайлоев Дж.Х., Ганиева Н.И., Ходжаназаров Х.М., Холлов Е.Дж., Амонзод И.Т. Анодное поведение проводникового алюминиевого сплава E-AlMgSi ("АЛДРЕЙ") с кадмием в растворе NaCl // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 4. – С. 22-29.

15. Ганиев И.Н., Саидов М.М., Файзуллоев У.Н., Ходжаназаров Х.М. Анодное поведение алюминиевого сплава АМ4.5МГ1 типа дюралюмин, легированного празеодимом, в растворе NaCl // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 1. – С. 37-45.

16. Махмудзод М., Эшов Б.Б., Джайлоев Д.Х. Анодное поведение алюминиевого сплава АК7 и композиционного материала системы Al-Al₂O₃ в среде раствора электролита NaCl // Металлург. – 2023. – № 10. – С. 39-42.

17. Ганиев И.Н., Саидова Ф.Р., Худойбердизода С.У., Савдуллоева С.С., Джайлоев Д.Х., Абулхаев В.Д. Анодное поведение алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 легированного кальцием в среде электролита NaCl // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2023. – № 65(91). – С. 37-41.

18. Ганиев И.Н., Саидов М.М., Файзуллоев У.Н., Худойбердизода С.У. Потенциостатическое исследование алюминиевого сплава АМ4.5МГ1 типа дюралюмин с лантаном в среде водного раствора NaCl // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2024. – № 1 (161). – С. 23-33.

19. Ганиев И.Н., Саидова Ф.Р., Худойбердизода С.У., Джайлоев Д.Х. Анодное поведение алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин, со стронцием в среде водного раствора NaCl // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2024. – Т. 32, № 1-2. – С. 13-19.

References

1. Postnikov, N. S. (1976). *Corrosion-resistant aluminum alloys*. Moscow: Metallurgy. (in

Russ.)

2. Luzhnikova, L. P. (1967). *Materials in mechanical engineering, T.1. Non-ferrous metals and alloys*. Moscow: Mashinostroyeniye. (in Russ.)

3. Tarasenko, L. V., Kolobnev N. I., Khokhlatova L. B. (2008). Phase composition and mechanical properties of alloys of the Al - Mg - Li - Me system. *Metal science and heat treatment of metals*, (2), 40-43. (in Russ.)

4. Fridlyander, I. N. (2002). Modern aluminum, magnesium alloys and composite materials based on them. *Metal Science and Therm. arr. Metals*, (7), 24-29. (in Russ.)

5. Fridlyander, I. N., Kolobnev, N. I., Khokhlatova, L. B. et al. (2000). *Proceedings of the 7th International Conference on Aluminum Alloys (ICAA-7)*, 3, 1393-1397. (in Russ.)

6. Antipov, V. V., Lavrov, N. A., Sukhoivanenko, V. V., Senatorova, O. G. (2013). Experience of using Al-Li alloy 1441 and layered materials based on it in seaplanes. *Non-ferrous metals*, (9), 46-50. (in Russ.)

7. Sinyavsky, V. S., Valkov, V. D., & Kalinin, V. D. (1986). *Corrosion and protection of aluminum alloys*. Moscow: Metallurgy. (in Russ.)

8. Prach, E. L., Mikhailenkov, K. V. (2014). Development of a new casting alloy of the Al-Mg-Si-Mn system with the addition of lithium. *Foundry production*, (7), 13-15. (in Russ.)

9. Shemetev, G. F. (2012). Aluminum alloys: compositions, properties, applications. Textbook for the course "Production of castings from non-ferrous metal alloys." Part I (Electronic resource). Saint Petersburg, 155 p. (in Russ.)

10. Shevchenko, A. A. (2006). *Chemical resistance of non-metallic materials and corrosion protection*. Moscow: Kolos. (in Russ.)

11. Stroganov, G. B., Rotenberg, V. A., & Gershman, G. B. (1977). *Aluminum alloys with silicon*. Moscow: Metallurgy. (in Russ.)

12. Laptev, A. B., Kravtsov, V. V. (2021). Corrosion of aluminum and alloys based on it in chemical environments. *Corrosion of aluminum alloys*. Moscow: VIAM, 250-258. (in Russ.)

13. Freiman, L. I., Makarov, V. A., & Bryksin, I. E. (1972). Potentiostatic methods in corrosion research and electrochemical protection. / Ed. acad. Ya.M. Kolotyrkina. Leningrad: Chemistry. (in Russ.)

14. Ganiev, I. N., Dzhayloev, J. Kh., Ganiev

va, N. I., Khodzhanazarov, Kh. M., Kholov, E. J., & Amonzoda, I. T. (2023). Anodic behavior of conductive aluminum alloy E-AlMgSi ("ALDREY") with cadmium in NaCl solution. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(4), 22-29. (in Russ.)

15. Ganiev, I. N., Saidov, M. M., Faizulloev, U. N., & Khodzhanazarov, Kh. M. (2024). Anodic behavior of aluminum alloy AM4.5MG1 type duralumin, alloyed with praseodymium, in NaCl solution. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 29(1), 37-45. (in Russ.)

16. Makhmudzoda, M., Eshov, B. B., & Dzhayloev, D. Kh. (2023). Anodic behavior of aluminum alloy AK7 and composite material of the Al-Al₂O₃ system in an NaCl electrolyte solution. *Metallurg*, (10), 39-42. (in Russ.)

17. Ganiev, I. N., Saidova, F. R., Khudoiberdizoda, S. U., Savdulloeva, S. S., Dzhailo-

ev, D. Kh., & Abulkhaev, V. D. (2023). Anodic behavior of aluminum alloy AlMg5.5Li2.1Zr0.15 doped with calcium in NaCl electrolyte medium. *Bulletin of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)*, (65 (91), 37-41. (in Russ.)

18. Ganiev, I. N., Saidov, M. M., Faizulloev, U. N., & Khudoiberdizoda, S. U. (2024). Potentiostatic study of aluminum alloy AM4.5MG1 type duralumin with lanthanum in an aqueous solution of NaCl. *Bulletin of the Kuzbass State Technical University*, 1 (161), 23-33. (in Russ.)

19. Ganiev, I. N., Saidova, F. R., Khudoiberdizoda, S. U., & Dzhayloev, D. Kh. (2024). Anodic behavior of aluminum alloy AlMg5.5Li2.1Zr0.15 type duralumin, with strontium in an aqueous solution of NaCl. *Galvanotechnika and surface treatment*, 32(1-2), 13-19. (in Russ.)

Информация об авторах

Ганиев Изатулло Наврузович, академик НАН Таджикистана, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией «Коррозионно-стойкие материалы», Институт химии имени В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана, г. Душанбе, Республика Таджикистан

Савдуллоева Салима Савдуллоевна, н.с., лаборатория «Коррозионно-стойкие материалы», Институт химии имени В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана, г. Душанбе, Республика Таджикистан

Худойбердизода Саидмири Убайдулло, к.т.н., в.н.с., лаборатория «Коррозионно-стойкие материалы», Институт химии имени В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана, г. Душанбе, Республика Таджикистан

Джайлоев Джамшед Хусейнович, к.т.н., в.н.с., лаборатория «Коррозионно-стойкие материалы», Институт химии имени В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана, г. Душанбе, Республика Таджикистан

Information about authors

Izatullo N. Ganiev, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Academician of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Head of the Laboratory «Corrosion-Resistant Materials», V.I. Nikitin Chemistry Institute of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan

Salima S. Savdulloeva, researcher at the laboratory «Corrosion-Resistant Materials», V.I. Nikitin Chemistry Institute of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan

Saidmiri U. Khudoiberdizoda, Ph.D. of Technical Sciences, Leading Researcher at the «Corrosion-Resistant Materials», V.I. Nikitin Chemistry Institute of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan

Jamshed Kh. Dzhayloev, Ph.D. of Technical Sciences, Leading Researcher at the «Corrosion-Resistant Materials», V.I. Nikitin Chemistry Institute of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan



Электролит радионуклидного никелирования полной выработки

Н.А. Ершова^{1✉}, Н.А. Поляков²

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
РФ, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

²Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
РФ, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31

e-mail: nadineershova@gmail.com

Аннотация. Настоящая работа освещает отличительные особенности процесса разработки комплексного электролита радионуклидного никелирования. Разработка электрохимических методов получения радионуклидных покрытий связана с рядом технологических и метрологических затруднений, обусловленных радиохимической спецификой процесса, такой как: применение истощаемых ультраразбавленных по металлу электролитов, особый контроль промывных вод, малый объем электролитических ванн в купе с крайне высокой ценой изотопно обогащенного материала, необходимость получения специальных разрешений и лицензий. Предложен состав электролита, позволяющий ведение электрохимического осаждения никеля до полного истощения ванны по металлу, что не только позволяет точно контролировать количественные характеристики осадков, но и избегать образования жидких радиоактивных отходов. В работе также демонстрируется целесообразность определения, прямо или косвенно, на основе данных прямого радиометрического контроля ванн и покрытий таких параметров процесса, как полнота выработки электролита по целевому металлу, скорость падения концентрации металла в растворе, выход по току для реакции осаждения. Практический материал собран в процессе разработки комплексного щелочного электролита переменной концентрации для осаждения радиоактивных изотопов металлов группы железа.

Ключевые слова: никель, электроосаждение, радионуклид, никель-63, щелочной электролит

Для цитирования: Ершова Н.А., Поляков Н.А. Электролит радионуклидного никелирования полной выработки // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 3. – С. 50-60. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.113.3-5>

Статья получена 12.06.2024. Принята к публикации 16.08.2024. Опубликовано 01.09.2024.

Конфликт интересов. Поляков Н.А. является членом редакционной коллегии журнала «Практика противокоррозионной защиты» с 2010 г., но не имеет отношения к решению опубликовать данную статью. Статья прошла принятую в журнале процедуру рецензирования. Об иных конфликтах интересов авторы не заявляли.

Fully Developed Radionuclide Nickel Plating Electrolyte

Nadezhda A. Ershova^{1✉}, Nikolay A. Polyakov²

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, square, Miusskaya Ploshchad, Moscow, 125047, Russian Federation

²A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS,
31, Leninskiy pr., Moscow, 119071, Russian Federation

e-mail: nadineershova@gmail.com

Abstract. The present work highlights the distinctive features of the process of developing an electrolyte for radionuclide nickel plating. The development of electrochemical methods for producing radionuclide coatings is associated with a number of technological and metrological difficulties caused by the radiochemical specificity of the process, such as: the use of depletable electrolytes ultra-diluted in metal, special control of wash waters, a small volume of electrolytic baths coupled with an extremely high price of the isotopically enriched material, the need to obtain special permits and licenses. An electrolyte composition is proposed that allows electrochemical deposition of nickel until the bath is completely depleted in metal, which not only allows precise control over the quantitative characteristics of the deposits, but also avoids the formation of liquid radioactive waste. The paper also demonstrates the feasibility of determining, directly or indirectly, based on direct radiometric monitoring of baths and coatings, such process parameters as the

completeness of electrolyte depletion by target metal, the rate of decrease in metal concentration in the solution, the current efficiency for the deposition reaction. Practical material was collected in the process of developing a complex alkaline depletable electrolyte for the precipitation of radioactive isotopes of iron group metals.

Keywords: nickel, electrodposition, radionuclide, nickel-63, alkaline electrolyte

For citation: Ershova, N. A., Polyakov, N. A. (2024). Fully Developed Radionuclide Nickel Plating Electrolyte. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 29(3), 50-60. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.113.3-5>

Received June 12, 2024. Accepted for publication August 16, 2024. Published September 01, 2024.

Conflict of interest. Polyakov N.A. has been a member of the editorial board of the journal "Theory and Practice of Corrosion Protection" since 2010, but was not involved in the decision to publish this article. The article passed the journal's peer review procedure. The authors declared no other conflicts of interest.

Введение

Процессы радионуклидной металлизации крайне востребованы в радиохимических производствах как в процессе очистки радиоактивного материала, так и при изготовлении изотопной продукции [1], однако, в силу преимущественно коммерческой основы соответствующих разработок, информации о них сравнительно мало. В то же время, специфика работы с радионуклидами (количественная ограниченность и дороговизна материала, лицензионный и технический контроль со стороны государства, запрет на использование одного и того же оборудования и оснастки для разных изотопов с целью недопущения перекрестного загрязнения продуктов даже в молекулярных количествах и пр.) приводит к нецелесообразности использования широкоизвестных методов получения покрытий способами напыления или электролиза из ванн постоянной концентрации [2].

Наиболее близким к радионуклидному никелированию является процесс подготовки изотопнообогащенных никелевых мишеней для ядерной медицины, где, по ряду причин, наиболее широко применяемым методом производства является электрохимическое осаждение на металлическую подложку из водного электролита с применением нерастворимых платиновых анодов и комплексных электролитов переменной концентрации [3-6]. При этом радиоактивность материала вносит ряд дополнительных ограничений [7].

Типичная толщина слоев изотопнообогащенного металла, заявленная для использования в медицинских ускорителях и радионуклидных источниках, варьируется от долей мкм до долей мм в зависимости параметров облучения или требуемого по-

тока излучения [8], а площадь нанесения обычно не превышает пары квадратных сантиметров. Значение толщины осаждаемого слоя радиоизотопа Ni-63 определяется желаемой величиной плотности нанесенной активности [7] и лимитируется его самозкранированием [9], т. е. варьируется в диапазоне от 0,15 мкм до 2,25 мкм.

Электрохимическое осаждение на металлическую подложку из водного электролита является наиболее часто применяемым способом изготовления изотопнообогащенных мишеней и радионуклидных покрытий и имеет ряд преимуществ перед другими методами: относительная простота и отсутствие потребности в сложном и дорогостоящем оборудовании; высокая эффективность; легкое управление процессом через плотность тока или катодный потенциал; электроосажденные слои не требуют дальнейшей постобработки; можно работать с небольшими количествами материала и получать осадки в широком диапазоне толщин [2, 3, 10, 11]. Однако получаемые покрытия могут иметь неоднородную толщину [11, 12], а осаждение из раствора с низким содержанием металлов может быть время- и трудоемким (например, [1, 3, 10]).

В большинстве случаев, катод (подложка) имеет плоскую форму (например, дискообразную) и обычно располагается в нижней части электролизера [2-5], хотя может быть расположен и как компонент стенки ячейки [13].

Электроосаждение обычно проводят в гальваностатическом (контролируемом постоянном токе) [1, 3, 8, 11] или потенциостатическом (контролируемом постоянном напряжении) режиме [10, 14]. Большинство авторов сообщают об электроосаждении, используя одно значение тока (гальваноста-

тический режим) или напряжения (потенциостатический режим). Редко сообщается о целевом электроосаждении металлов группы железа с использованием сложных программ тока или напряжения или с использованием импульсного тока [3, 6].

Изотопно-обогащенный металл (как стабильный, так и радиоактивный) дорог и, как правило, доступен в ограниченных количествах. В результате, его электрохимическое осаждение обычно проводят в небольшом объеме (от единиц до 10 мл) электролитической ванны, содержащей низкую или умеренную концентрацию изотопа (от нескольких десятков до долей ммоль/л) в целях избегания возможного изотопного разбавления получаемых покрытий [3]. Поэтому концентрация целевого компонента подбирается таким образом, чтобы при осаждении всего содержащегося в ванне материала образовался слой осадка необходимой толщины [1, 8].

Методики экспериментов

Совокупность упомянутых выше факторов приводит к тому, что наиболее перспективным представляется упрощенный состав ванны, который включает в себя только необходимые компоненты, такие как фоновый электролит, регуляторы pH и ингибиторы выделения водорода. Работа с радиоактивным изотопом, испытывающим бета-распад, делает крайне затруднительным длительное и/или повторное использование ванн, а также использование не водной основы электролита из-за возможных последствий процесса радиолитического разложения компонентов раствора. Дополнительно, применение ультраразбавленных вырабатываемых составов обусловывается существующей производственной необходимостью нанесения слоев материала субмикронной толщины при высоких требованиях к количественной точности.

В целях минимизации потерь радиоактивного материала, первичная разработка метода нанесения велась на стабильном материале (природном никеле) с применением метода меченных атомов, когда наносимый металлический слой содержал лишь следовые количества изотопа никель-63, позволяющие, тем не менее, применять методы радиометрического контроля как к со-

ставу рабочей ванны, так и к получаемым покрытиям.

Все химикаты имели заявленную производителем химическую чистоту свыше 99% и дополнительной обработке или очистке не подвергались. В качестве подложки использовалась никелевая фольга марки НПО-Эви, имеющая заявленную химическую чистоту 99,9%, подготовленная непосредственно перед каждым опытом методом химической полировки в смеси концентрированных (максимальная коммерческая концентрация) фосфорной, серной, азотной и этановой кислот, взятых в соотношении 3:3:7:8 частей и подогретых до 55...60 °C, в течение 45...60 сек с последующей тщательной промывкой дистиллированной водой комнатной температуры. По расположению, подложка представляла собой боковую стенку прямоугольной электролитической ячейки, противоположной стенкой которой выступал анод. В качестве анода использовалась платиновая фольга чистотой 99,9%.

Электролит на основе комплексов никеля с ионами аммония и кислотными остатками слабых органических кислот состоял из аммиака, водного раствора гидразин-гидрата, малоната аммония и сульфата аммония в концентрациях 1,5...3,5 моль/л, 0,5...2,5 моль/л и по 0,1...0,3 моль/л соответственно. В качестве водной основы электролита использовалась дистиллированная деионизованная вода. Целевой металл, в виде концентрированного раствора хлорида никеля-63 в 0,5 M соляной кислоте, добавлялся непосредственно в электролитическую ванну в расчетном количестве, обеспечивающем желаемую плотность нанесения активности при известной удельной активности радионуклидного препарата.

Существенную сложность исследования процессов с применением радионуклидов составляет поиск лаборатории для метрологического обеспечения работ. Помимо оборудования, непосредственно обеспечивающего определение того или иного параметра, работа с образцами, содержащими никель-63, требует контроля уровня радиоактивного загрязнения поверхности низкоэнергетическими бета-распадчиками и наличие у лаборатории лицензий и разрешений на работу с данным радионуклидом в открытом

виде. Поэтому, в целях минимизации числа сложных и дорогостоящих измерений, представляется обоснованным проводить анализ таких параметров покрытия, как, например, профиль поверхности, уже после предварительной оценки равномерности нанесения осадка. В рамках данной работы для первичной грубой оценки этого параметра было предложено использовать радиометрическое картографирование образцов на полупроводниковых и сцинтилляционных спектрометрах-радиометрах с использованием коллиматоров и масок, а также метода сравнения с эталонными источниками излучения соответствующих изотопов. Для этого была собрана установка из воздушной ионизационной камеры с плоскопараллельным расположением электродов и пикоамперметра Keithley 6485/E. Таким образом, при картографировании определялся ионизационный ток, создаваемый потоком электронов от того или иного участка радионуклидного покрытия. Площадь измеряемой области образца обуславливалась порогами чувствительности приборов и подбиралась метрологической службой АО «РИТ-ВЕРЦ» (г. Санкт-Петербург) по критерию минимально необходимой для измерения с погрешностью не более 5%.

Визуально поверхность образцов исследовалась при помощи оптического микроскопа БЛМ М-1 (производство ООО "ЛОМО-МА", г. Санкт-Петербург) с комплексом цифровой визуализации MC HDMI ULTRA-HD-4K (производство то же) на 1000-кратном оптическом увеличении в режиме отраженного неполяризованного света.

В рамках данной работы такие параметры, как шероховатость и трещиноватость поверхности покрытий, оценивались лишь качественно. Линейные размеры неровностей поверхности первично грубо оценивались по разности положений калиброванного микровинта микроскопа при фокусировке на выступах и углублениях видимого поля поверхности образца. В выбранных на основании такой оценки областях повышенной шероховатости делались шлифы, неравномерность профиля которых оценивалась использованием окуляр-микрометра. Шкала окуляр-микрометра калибровалась посредством поверенного объект-микрометра к

ценой деления 5 мкм. Трещиноватость и хрупкость покрытия определялась радиометрически путем оценки изменения уровня радиоактивного загрязнения поверхности нанесенного металла методами сухого и влажного мазка, согласно ГОСТ Р 50830-95. Оценка проводилась как для образцов, находящихся на хранении, так и для образцов, подвергнутых изгибу, в соответствии с номенклатурами коммерческих радионуклидных источников, содержащих никель-63.

Общепринятым методом контроля концентрации компонентов в составе электролита в процессе работы ванны являются титриметрические методы анализа [15], недоступные в рассматриваемых процессах как по причине существенного удорожания процесса, так и, в случае использования радионуклидного материала, с точки зрения нежелательности образования дополнительных радиоактивных отходов в виде оттитрованных смесей и использованной для титрования оснастки. Электролиты осаждения металлов группы железа, преимущественно, являются комплексными с характерной цветной окраской целевого комплекса, что позволяет при использовании истощаемых электролитов вести контроль концентрации металла в растворе с использованием оптических методов анализа [3, 11]. Например, широко освещена методика ведения процесса электролиза до обесцвечивания при работе с щелочными водными электролитами никелирования, содержащими ряд комплексов катиона Ni^{2+} с NH_3 , окрашенных в синий цвет по максимумам поглощения примерно при 612 и 373 нм [3, 16].

Учет таких факторов, как ультранизкие концентрации раствора по металлу, малый объем электролитических ванн и излучающая природа радионуклида определил также целесообразность применения радиометрических методов контроля состава ванны с использованием жидкосцинтилляционного спектрометрического комплекса «СКС-07П-Б11» «Кондор».

Следующим значимым параметром процесса катодной электрохимической обработки, учитываемым при разработке и оценке методик получения покрытий, является выход по току реакции осаждения. Классический подход [11, 15] предполагает

применение гравиметрических методов для оценки количества осажденного металла за определенный временной промежуток, но в случае с покрытием толщиной порядка микронов и площадью в пару сантиметров это не представляется возможным даже с допущением плотной упаковки, позволяющим не вводить понижающие коэффициенты для плотности материала. Обусловлено это тем, что для радионуклидных источников с максимальной оправданной плотностью нанесения активности 370 МБк/см² при самой распространенной в промышленности удельной активности радионуклида 370 ГБк/г [1] масса получаемого покрытия будет, соответственно, 1 мг/см², т.е., согласно открытым данным номенклатур производителей, не превысит 3 мг/источник за все время нанесения. Эта величина существенно ниже рекомендуемых методиками пороговых значений в 50 мг и при использовании стандартных аналитических весов с погрешностью в доли мг не обеспечит желаемой точности метода. Поэтому авторами было предложено определять выход по току расчетным методом на основе данных, полученных в ходе радиометрического контроля содержания радионуклида в ванне.

Результаты и обсуждение

Так как выбранный набор метрологических средств подразумевал прямой радиометрический контроль электролита, для осуществления модельной отработки режимов электролиза был применен метод меченых атомов. Радионуклидный препарат, в количествах, минимально обеспечивающих возможность радиометрии раствора, вносился в уже подготовленную электролитическую ванну, содержащую соли природного никеля, непосредственно перед запуском процесса. Полученные временные зависимости уровня радиоактивности раствора были пересчитаны в кривые изменения концентрации электролита по металлу и послужили опорными данными для определения величины выхода по току катодной реакции осаждения (табл.).

Однако стоит отметить, что модельный метод с заменой радионуклидного материала стабильными изотопами имеет ограниченную применимость.

Так, например, освещенные в литературе цитратные модельные растворы демонстрировали стабильную эффективную работу вплоть до снижения *pH* ванны до 7,8. Но при работе с радиоактивным никелем без изотопного разбавления уже падение *pH* электролита до 9,2 (что соответствует осаждению около 80% материала) приводило к изменению цвета раствора с голубого на горчичный, что свидетельствует об изменении комплексного состава раствора. Конкурирующее комплексообразование не изменяет скорости процесса осаждения, но сказывается на предельной выработке раствора по металлу, не поднимающейся выше 99,98% (недопустимо низкое значение из-за ограничений по содержанию никеля-63 в жидких отходах), а, преимущественно, равной 99,5% (рис. 1).

Растворы, содержащие малонатные комплексы, не демонстрируют столь значимых различий в устойчивости стабильных и радиоактивных никелевых комплексов. Данный факт послужил причиной рассмотрения

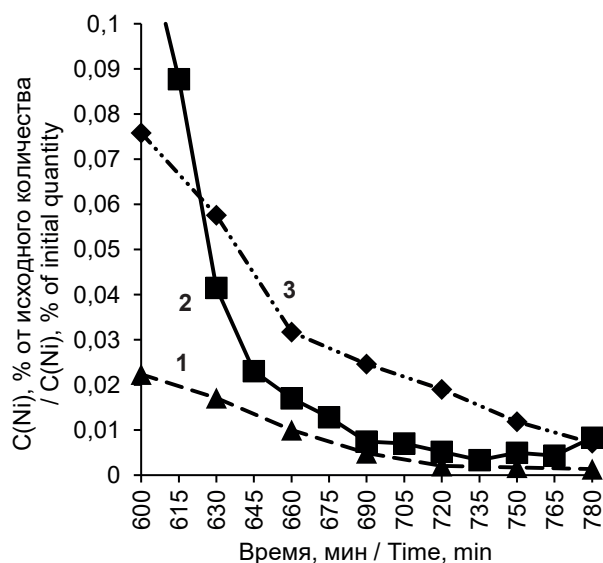


Рис. 1. Радиометрические кривые зависимости выработки цитратного электролита от времени в отсутствие корректировки *pH* (завершающая стадия):
1 – 5,0 мА/см²; 2 – 2,5 мА/см²; 3 – 0,5 мА/см²

Fig. 1. Radiometric curves of the dependence of citrate electrolyte production on time in the absence of *pH* correction (final stage): – 5.0 mA/cm²; 2 – 2.5 mA/cm²; 3 – 0.5 mA/cm²

Таблица. Расчетные данные выхода по току осаждения никеля из предлагаемого малонатного электролита, основанные на данных прямого радиометрического контроля содержания радионуклида в электролитической ванне

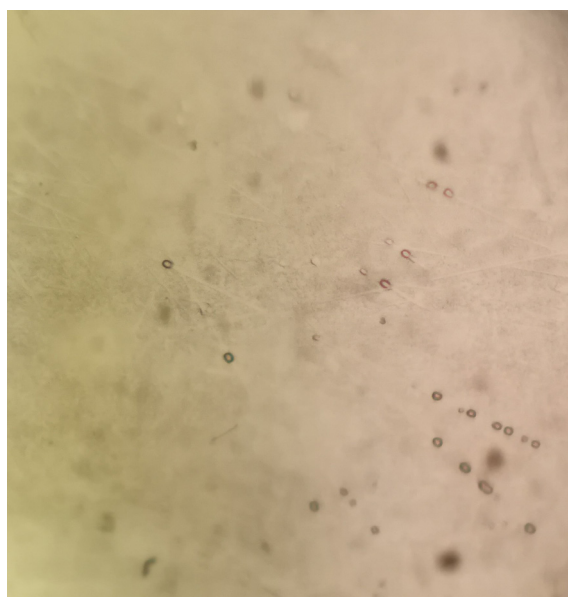
Table. Calculated data on the current efficiency of nickel deposition from the proposed malonate electrolyte, based on the data of direct radiometric monitoring of the radionuclide content in the electrolytic bath

Малонатный электролит, гальваностатический режим, плотность тока 5 мА/см ² Malonate electrolyte, galvanostatic mode, current density 5 mA/cm ²						
Время электролиза, ч / Electrolysis time, h	Масса Ni в растворе, г / Ni mass in solution, g	Δмассы, г / Δmass, g	% высадки / % deposition	Масса осадка теор. (Ni), г / teor.coating mass, g	Δмассы, г Δmass, g	ВТ, % / Faradaic efficiency, %
0,0	0,0407	±0,0004		0,0000	±0,0003	
0,5	0,0404	±0,0004	0,61	0,1465		0,2
1,0	0,0381	±0,0004	6,46	0,2929		0,9
1,5	0,0349	±0,0004	14,27	0,4394		1,3
2,0	0,0336	±0,0004	17,37	0,5858		1,2
2,5	0,0302	±0,0004	25,82	0,7323		1,4
3,0	0,0273	±0,0003	32,93	0,8787		1,5
3,5	0,0262	±0,0003	35,63	1,0252		1,4
4,0	0,0218	±0,0003	46,50	1,1716		1,6
5,0	0,0133	±0,0002	67,19	1,4645		1,9
6,0	0,0028	±0,0002	93,04	1,7574		2,2
7,0	0,0009	±0,0002	97,78	2,0503		1,9
8,0	0,0002	±0,0002	99,54	2,3432		1,7

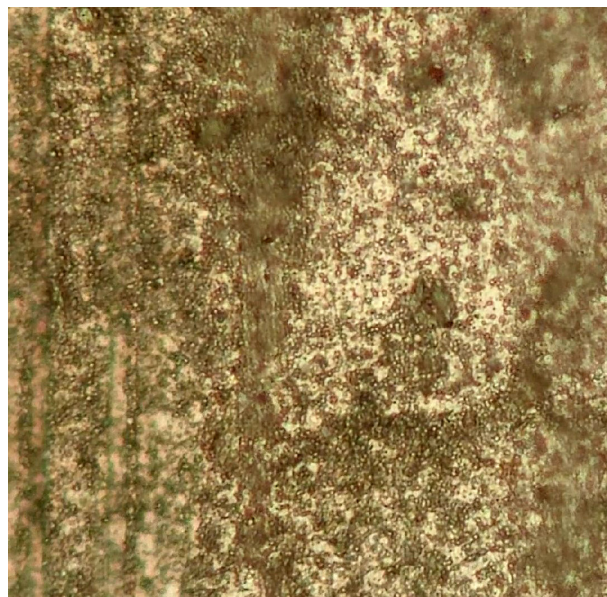
в дальнейшем именно аммиачно-малонатного состава электролита.

Вторым значимым отклонением получаемого результата нанесения чистого радионуклида от достигнутого на модельной

металлической смеси является чрезмерная шероховатость получаемого покрытия (рис. 2), а также его хрупкость и трещиноватость, что хорошо фиксируется как микроскопическими, так и радиометрическими методами.



a



b

Рис. 2. Фотографии поверхности образцов, полученных из модельного (а) и радионуклидного (b) составов, с 1000-кратным увеличением

Fig. 2. Photographs of the surface of samples obtained from the model (a) and radionuclide (b) compositions, with a magnification of 1000x

Согласно предварительной оценке по описанной выше методике, наибольшая высота профиля R_z для образца, полученного из модельного раствора, составила менее 1 мкм, а для радионуклидных образцов – 2 мкм. Эти данные не могут служить количественной оценкой параметра, так как цена деления откалиброванного в описанных выше условиях окуляр-микрометра составила 1 мкм (т. е. погрешность методики достигает более 50% для отдельных образцов). Однако, в совокупности с наблюдаемым различием в матовости покрытий и количестве выступов и впадин на единицу поверхности, свидетельствует о значимом различии в шероховатости покрытий, получаемых из модельного и радионуклидного растворов.

Большая хрупкость и трещиноватость радионуклидных осадков по сравнению с модельными (природный никель с радионуклидной меткой) подтверждается ростом величины радиометрически определяемого уровня радиоактивного загрязнения поверхности (т.е. выражается в количестве молекул никеля-63, снимаемых с поверхности образца) как в процессе хранения (в

среднем, эквивалент от 5 до 10 частиц для модельного покрытия и от 40 до 240 частиц для радионуклидных образцов за 7 дней хранения), так и в процессе скручивания пластинок шириной 10 мм и толщиной порядка 0,1 мм в цилиндры диаметром 10 мм (в среднем, эквивалент от 5 до 15 частиц для модельного покрытия и от 40 до 1200 частиц для радионуклидных образцов).

При этом, предлагаемый состав позволяет вести процесс при комнатной температуре (18...30 °C) как в гальванодинамическом, так и в гальваностатическом режиме при pH 8,8 и выше без корректировки ванны в ходе процесса.

Примечательно, что радиометрический анализ истощенного, согласно данным УФ-ВИД спектрофотометрии, электролита радионуклидного никелирования (рис. 3) показал 3...8% содержание никеля-63 в растворе.

Такая неточность метода измерения допустима технологиями изготовления мишеней для ядерной медицины, накапливающих и перерабатывающих отработанные составы ванн, но неприемлема при содержании в растворе радиоактивных элементов не только в силу ускоренного старения

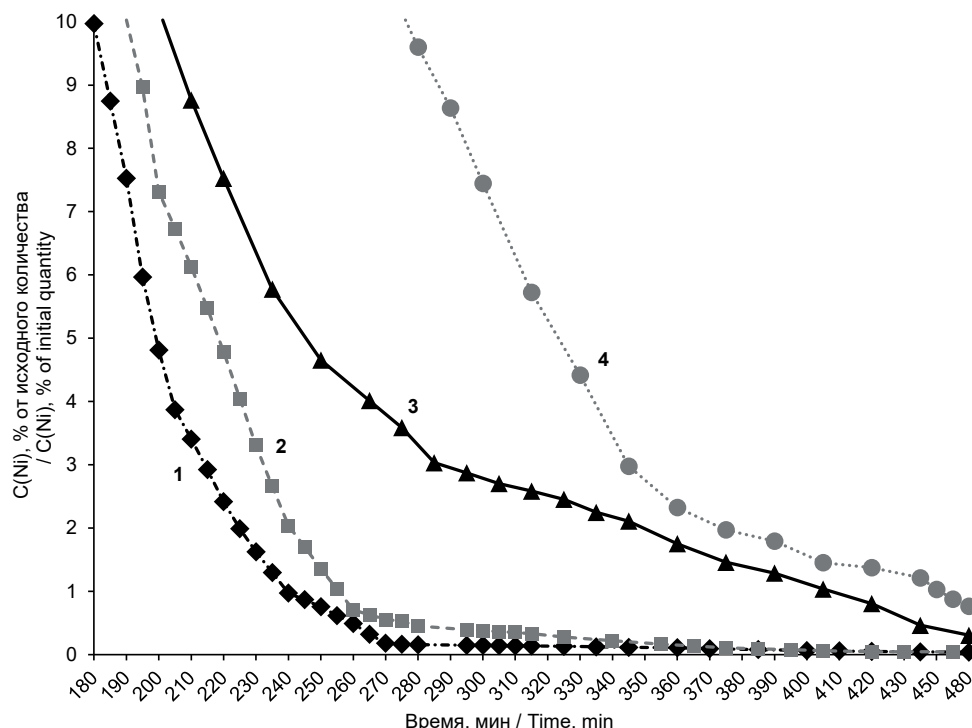


Рис. 3. Кривые осаждения металла, полученные методами УФ-спектроскопии (1, 3) и прямой радиометрии (2, 4): 1, 2 – 5,0 мА/см²; 3, 4 – 2,5 мА/см²

Fig. 3. Metal deposition curves obtained by UV spectroscopy (1, 3) and direct radiometry (2, 4): 1, 2 – 5.0 mA/cm²; 3, 4 – 2.5 mA/cm²

таких электролитов [2], приводящего к невозможности повторного или длительного использования ванны, но в виду необходимости строго контроля за образованием или отсутствием на производстве жидких радиоактивных отходов. В то же время контроль содержания в растворе никеля-63 с использованием жидкосцинтилляционной радиометрии позволяет отслеживать падение концентрации радионуклида в электролите вплоть до присутствия отдельных единиц, что соответствует выработке ванны в диапазоне от 99,99% до 99,9999% в зависимости от стартовой концентрации, а периодический контроль позволяет получить графики зависимости концентрации радионуклида от времени ведения процесса для выбранного режима электролиза (например, рис. 4).

Дополнительно, построение достаточно точной кривой падения концентрации радионуклида в растворе посредством радиометрического контроля позволяет определить массу осажденного за выбранный период времени металла без учета гравиметрической погрешности весов, а дополнительным

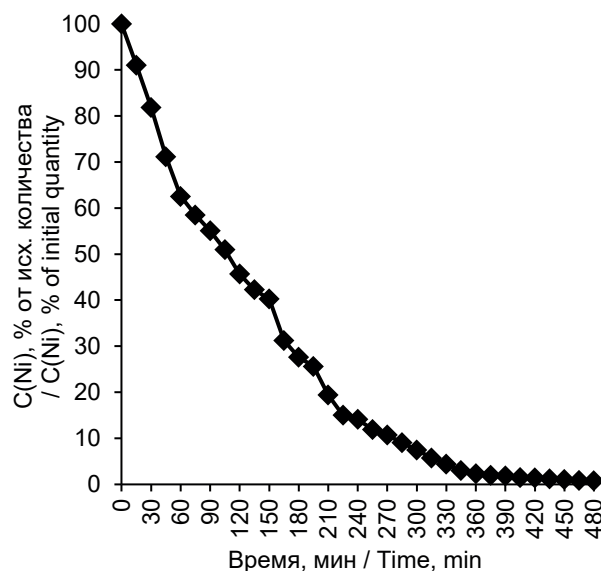


Рис. 4. Радиометрическая кривая зависимости выработки предлагаемого электролита от времени гальваностатическом режиме электролиза при плотности тока 2,5 мА/см²

Fig. 4. Radiometric curve of the dependence of the production of the proposed electrolyte on time in the galvanostatic electrolysis mode at a current density of 2.5 mA/cm²

преимуществом предлагаемого подхода служит отсутствие необходимости ступенчатого ведения процесса электролиза, так как радиометрические измерения, в противовес гравиметрическим, не требуют извлечения исследуемого образца из ванны. Как видно, предложенный метод является достаточно эффективным для первичной оценки равномерности нанесения радионуклидных покрытий.

Выводы

1. Предложен состав истощаемого электролита, позволяющий получать количественно контролируемые никелевые покрытия микронной и субмикронной толщины без необходимости корректировки состава ванны в процессе электролиза. При этом малонатно-аммиачная вариация состава показала наименьшую зависимость качества покрытия от уровня изотопного обогащения осаждаемого металла радионуклидом никель-63.

2. Показана допустимость и предпочтительность радиометрических методов контроля полноты осаждения радионуклида по сравнению с классическими методами оценки выработки комплексных никелевых электролитов по металлу.

3. Обнаружено, что метод изотопных индикаторов имеет ограниченную применимость при разработке методик электрохимического осаждения при работе с бета-излучающими радионуклидами.

Литература

1. Ershova N.A., Krasnov A.A., Legotin S.A. et al. Electrochemical deposition of a radionuclide nickel-63 on betavoltaic cells for a nuclear battery based on silicon p-i-n junctions // IOP Conf. Series: Materials Sci. and Engineering. – 2020. – V. 950. P. 1-7. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/950/1/012007>

2. Ершова Н.А., Поляков Н.А. Проблема электрохимического радионуклидного никелирования // XVI Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2021»: сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2021. – С. 91-92

3. Mieszkowska M., Grden M. Electrochemical deposition of nickel targets from aqueous electrolytes for medical

radioisotope production in accelerators: a review // J. of Solid State Electrochemistry. – 2021. – V. 25. – P.1699-1725. <https://doi.org/10.1007/s10008-021-04950-w>

4. Synowiecki M.A., Perk L.R., Nijssen J.F.W. Production of novel diagnostic radionuclides in small medical cyclotrons // EJNMMI radiopharm. chem. Springer. – 2018. – V. 3. <https://doi.org/10.1186/s41181-018-0038-z>

5. Chotkowski M., Połomski D., Czerwinski K., Potential application of ionic liquids for electrodeposition of the material targets for production of diagnostic radioisotopes // Materials. – 2020. – V.13(22). – P. 5069. <https://doi.org/10.3390/ma13225069>

6. Manrique-Arias J.C., Avila-Rodriguez M.A. A simple and efficient method of nickel electrodeposition for the cyclotron production of ^{64}Cu // Appl Radiat Isotop. – 2014. – V. 89. – P. 37-41. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2014.01.024>

7. Steeb J.L. Nickel-63 microirradiators and applications, Ph. D. Thesis. - Atlanta: Georgia Institute of Technology, 2010.

8. Krasnov A.A. et al. Development of betavoltaic cell technology production based on microchannel silicon and its electrical parameters evaluation // Applied Radiation and Isotopes. – 2017. – V. 121. – P.71-75 <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.12.019>

9. Alam Tariq R., Pierson Mark A., Prelas Mark A. Beta particle transport and its impact on betavoltaic battery modeling // Applied Radiation and Isotopes. – 2017. – V. 130. – P. 80-89 <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.09.009>

10. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование: учебное пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 198 с.

11. Мамаев В.И. Функциональная гальванотехника: учебное пособие. – Киров: ФГБОУ ВПО «ВятГУ», 2013. – 208 с.

12. Stolarz A., Target preparation for research with charged projectiles // J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2014. – V. 299. – P. 913-931. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2652-2>

13. Soenarjo S. et al. Simulations on Nickel Target Preparation and Separation of Ni (II)-Cu (II) Matrix for Production of Radioisotope ^{64}Cu // GANENDRA Majalah IPTEK Nuklir. – 2011. – V.14(1). – P. 1-9. <https://doi.org/10.17146/>

gnd.2011.14.1.26

14. Suryanto H., Kambali I. A novel method for ^{57}Ni and ^{57}Co production using cyclotron-generated secondary neutrons // *Atom Indonesia*. – 2018. – V. 44. – P. 81-87. <https://doi.org/10.17146/aij.2018.872>

15. Орлова С.И., Абрамсон Д.С. Контроль электролитов и качества гальванопокрытий. – Уфа: Белая река, 2010. – 327 с.

16. Skitał P.M., Sanecki P.T., Saletnik D., Kalemekiewicz J. Electrodeposition of nickel from alkaline $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ buffer solutions // *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*. – 2019. – V. 29. – P. 222-232. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64931-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64931-3)

References

1. Ershova, N. A., Krasnov, A. A., Legotin, S. A., et al. (2020). Electrochemical deposition of a radionuclide nickel-63 on betavoltaic cells for a nuclear battery based on silicon p-i-n junctions. *IOP Conf. Series: Materials Sci. and Engineering*, 950, 1-7. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/950/1/012007>

2. Ershova, N. A., Polyakov, N. A. (2021). Problems of electrochemical radionuclide nickel plating. *Conference of young scientists, postgraduates and students of the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences «Physicochemistry-2021»: collection of abstracts of reports*. Moscow: Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, 91-92. (in Russ.)

3. Mieszkowska, M., Grden, M. (2021). Electrochemical deposition of nickel targets from aqueous electrolytes for medical radioisotope production in accelerators: a review. *J. of Solid State Electrochemistry*, 25, 1699-1725. <https://doi.org/10.1007/s10008-021-04950-w>

4. Synowiecki, M. A., Perk, L. R., Nijssen, J. F. W. (2018). Production of novel diagnostic radionuclides in small medical cyclotrons. *EJNMMI radiopharm. chem. Springer*, 3. <https://doi.org/10.1186/s41181-018-0038-z>

5. Chotkowski, M., Połomski, D., Czerwinski, K. (2020). Potential application of ionic liquids for electrodeposition of the material targets for production of diagnostic radioisotopes. *Materials*, 13(22), 5069. <https://doi.org/10.3390/ma13225069>

6. Manrique-Arias, J. C., Avila-Rodriguez, M. A. (2014). A simple and efficient method of nickel electrodeposition for the cyclotron production of ^{64}Cu . *Appl Radiat Isotop*, 89, 37-41. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2014.01.024>

7. Steeb, J. L. (2010). *Nickel-63 microirradiators and applications*, Ph. D. Thesis. Atlanta: Georgia Institute of Technology.

8. Krasnov, A. A., et al. (2017). Development of betavoltaic cell technology production based on microchannel silicon and its electrical parameters evaluation. *Applied Radiation and Isotopes*, 121, 71-75 <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.12.019>

9. Alam, Tariq R., Pierson, Mark A., Prelas, Mark A. (2017). Beta particle transport and its impact on betavoltaic battery modeling. *Applied Radiation and Isotopes*, 130, 80-89 <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.09.009>

10. Mamaev, V. I., Kudryavtsev, V. N. (2014). *Nickel plating: a tutorial*. Moscow: Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. (in Russ.)

11. Mamaev, V. I. (2013). *Functional electroplating: a tutorial*. Kirov: Vyatka State University of Economics. (in Russ.)

12. Stolarz, A. (2014). Target preparation for research with charged projectiles. *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 299, 913-931. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2652-2>

13. Soenarjo, S., et al. (2011) Simulations on Nickel Target Preparation and Separation of Ni (II)-Cu (II) Matrix for Production of Radioisotope ^{64}Cu . *GANENDRA Majalah IPTEK Nuklir*, 14(1), 1-9. <https://doi.org/10.17146/gnd.2011.14.1.26>

14. Suryanto, H., Kambali, I. (2018). A novel method for ^{57}Ni and ^{57}Co production using cyclotron-generated secondary neutrons. *Atom Indonesia*, 44, 81-87. <https://doi.org/10.17146/aij.2018.872>

15. Orlova, S. I., Abramson, D. S. (2010). *Control of electrolytes and quality of electroplated coatings*. Ufa: Belaya Reka. (in Russ.)

16. Skitał, P. M., Sanecki, P. T., Saletnik, D., Kalemekiewicz, J. (2019). Electrodeposition of nickel from alkaline $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ buffer solutions. *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*, 29, 222-232. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64931-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64931-3)



Информация об авторах

Ершова Надежда Александровна, аспирант, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская Федерация

Поляков Николай Анатольевич, к.х.н., заведующий лабораторией, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Nadezhda A. Ershova, postgraduate, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russian Federation

Nikolai A. Polyakov, Ph.D. in Chemistry, Head of Laboratory, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russian Federation

В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова,
Н.В. Шель, Л.Г. Князева, А.Н. Зазуля

Защита металлов от атмосферной коррозии масляными покрытиями

Объем издания: 14,5 п.л. (232 стр.)

Стоимость 520 руб.

В монографии обобщены литературные данные и результаты собственных исследований авторов, проводимых ими более пятнадцати лет и касающихся кинетики реакции восстановления растворенного кислорода и анодной ионизации металлов под тонкими пленками влаги и защитных неметаллических покрытий на основе товарных и отработанных нефтяных и синтетических масел.

Приводится классификация и свойства широкого круга защитных неметаллических составов. Рассматриваются атмосферная коррозия некоторых конструкционных материалов, защитные свойства композиций, содержащих полиамиды, безоксидная пассивация стали азотсодержащими соединениями – компонентами масляных фаз, результаты многолетних промышленных испытаний эффективности некоторых антикоррозионных покрытий подобного рода.

Впервые в отечественной литературе приводятся подобные данные для поли- α -олефиновых синтетических масел и их тонких поверхностных пленок на основе Мобил-1. Сообщаются вязкостнотемпературные и реологические характеристики неингибированных и ингибированных защитных масляных композиций и тонких пленок, их влаго- и кислородопроницаемость и структура.

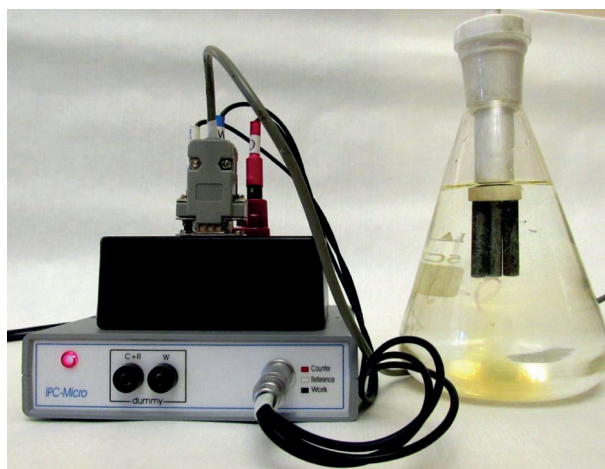
Рассматривается кинетика электродных процессов на углеродистой стали, покрытой масляными пленками в нейтральных и кислых хлоридных средах с изменяющейся и постоянной ионной силой. Оцениваются кинетические параметры электродных реакций в подобных условиях.

КОРРОЗИМЕТР-ПОТЕНЦИОСТАТ «IPC-CorrMeter» новое программное обеспечение и оборудование

Программное обеспечение «IPC-CorrMeter» (ПО) на базе потенциостатов серии IPC предназначено для коррозионного контроля металлов, сплавов, определения коррозионности водных и водно-органических сред и оценки эффективности ингибиторов коррозии, металлических, конверсионных, металлонаполненных, CVD, PVD, тонких ЛКП, средств временной противокоррозионной защиты. ПО может применяться в научных и учебных организациях, на предприятиях энергетики, нефтяной, газовой, химической, металлургической, горнодобывающей, пищевой, лакокрасочной промышленности, машино- и приборостроения, гальванотехники, коммунального хозяйства.

ПРЕИМУЩЕСТВА

- функция автоматического коррозиметра и потенциостата IPC «2 в 1», экономичность;
- определение скоростей общей (K_p), питтинговой коррозии (P), потенциала коррозии ($E_{\text{кор}}$) и контактных токов (I);
- методики поляризационного сопротивления, амперометрии нулевого сопротивления, потенциометрии, хроноамперометрии, вольтамперометрии в одном приборе;
- компенсация омического сопротивления среды;
- непревзойденный диапазон скоростей коррозии – от 1 нм/год до 1 м/год !
- оперативная память коррозиметра «IPC-CorrMeter» – практически не ограничена, определяется только объемом жесткого диска !
- малые габариты прибора – на базе «IPC-Micro»;
- комбинированное питание (от аккумулятора 60 А·ч, 12 В или от сети переменного тока с адаптером) обеспечивает возможность автономной работы до 28 сут;
- возможности проведения коррозионных измерений на крупногабаритных изделиях, например, емкостях, трубах, буровых насосах при гидроиспытаниях, сваях;
- регистрация и обработка получаемых данных на персональных компьютерах;
- разработка датчиков для конкретных условий применения (систем ГВС, водно-органических охлаждающих жидкостей, водооборотных систем, повышенных температур и давлений (до 20 атм));
- консультации и техподдержка от разработчиков ПО, приборов, методик измерений, датчиков коррозии.



КОРРОЗИМЕТР-ПОТЕНЦИОСТАТ
«IPC-CorrMeter» с переходником и датчиком ДТФ-3Л при измерениях коррозионных показателей



ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ (на базе «IPC-Micro»)

- скорость общей и питтинговой коррозии (K_p и P).....0,0001...62500 мкм/год;
- электродные потенциалы (E_{cor})..... ± 2500 мВ (0,01 мВ);
- сила постоянного тока (I)..... ± 10000 мкА (0,001мкА);
- время установки рабочего режима.....не более 5 мин;
- рабочие температуры:
 - IPC.....0...40 °С;
 - датчиков ДТФ-2 (3).....минус 50...+100 °С;
- режим работы.....двух-трехэлектродный;
- продолжительность непрерывной работы от аккумулятора 60 А·ч.....до 28 сут;
- габаритные размеры комплекта, мм, не более.....200×100×30.

КОНТАКТЫ:

- По методикам использования программы IPC-Cor-Meter и проведению коррозионного мониторинга, способам коррозионных измерений, изготовлению и конструкции коррозионных датчиков ДТФ-2, ДТФ-3 и др.: **Н.Г. Ануфриев**, +7(926)758-96-30, e-mail: anufrievng@mail.ru
- По применению программного обеспечения IPC-Corr-Meter, работе и обслуживанию потенциостатов серии IPC: **В.Э Касаткин**, e-mail: vadim_kasatkin@mail.ru
- Потенциостаты, датчики, переходники изготавливаются по специальному заказу для конкретных условий применения прибора. Срок поставки прибора и датчиков – не более 1 мес. со дня заказа.

Поставки: **Д.Н. Ануфриев**, +7(925)411-60-64, e-mail: 4116064@mail.ru

ЦЕНТР ПАТЕНТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИЙ

- **разработка оптимальных технологических решений, средств противокоррозионной защиты, методик, приборов** по заданиям предприятий, научных организаций, фирм и частных лиц в области защиты от коррозии в промышленности, строительстве, на транспорте, энергетике, добыче полезных ископаемых и других отраслях по базам зарубежных и отечественных патентов, собственных многолетних разработок и научных исследований;
- **выбор наиболее эффективных средств противокоррозионной защиты** путем проведения ускоренных, стендовых и натурных испытаний металлов, сплавов, лакокрасочных и металлических покрытий, ингибиторов коррозии металлов;
- **экспериментальная апробация и оптимизация технологий** в лабораторных, стендовых и производственных условиях на базе ведущих научных организаций и предприятий;
- **патентование в РФ и странах ЕАЗЭС, лицензирование и сертификация технологических решений, материалов, приборов.**

Контакты:

Николай Геннадиевич Ануфриев
8(930)335-28-91;
8(926)758-96-30
e-mail: anufrievng@mail.ru



СЕРТИФИКАЦИЯ

**Сертификаты,
выданные Центральным НИИ коррозии и сертификации и ООО «КАРТЭК»
в III квартале 2024 г.**

Предприятие-изготовитель	Наименование продукции
Сертификаты соответствия	
ООО «ПОЛИКОРП», г. Екатеринбург	Муфты полиэтиленовые для изоляции сварных стыков стальных трубопроводов с теплоизоляцией из пенополиуретана в защитной оболочке
ООО «ПОЛИКОРП», г. Екатеринбург	Трубы и фасонные изделия стальные с тепловой изоляцией из пенополиуретана с защитной оболочкой
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Видное	Понизитель трения FRW-400
ООО «ИТЦ «СамараНИПИнефть», г. Самара	Реагент водорастворимый для трассерных исследований нефтяного пласта «РВР» (марок РВР-Н, РВР-К, РВР-Т, РВР-Ф, РВР-Р, РВР-У, РВР-С)
ООО «АЛХИМТЕХ», г. Кинель	Тампонажные композиции ВИП (марок ВИП-50, ВИП-100, ВИП-50в, ВИП-100в, ВИП-20м, ВИП-20а, ВИП-10с, ВИП-60с, ВИП-100с, ВИП-140сп, ВИП-20см, ВИП-40см, ВИП-90см)
ООО «2С», г. Москва	Многофункциональный интенсифицирующий реагент МИР-2С
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Полианионная целлюлоза «GERTEKS», марка В, марка Н
ООО «Урал-Спецресурс», г. Екатеринбург	Трубы и фасонные изделия стальные в пенополимерминеральной изоляции
ООО «СТУ», г. Москва	Системы теплоизоляционные универсальные
ИООО «ДВЧ-Менеджмент», Беларусь, пос. Крупский	Добавка смазывающая «DW-BASE»
ИООО «ДВЧ-Менеджмент», Беларусь, пос. Крупский	Масло минеральное ЭКО-2
ИООО «ДВЧ-Менеджмент», Беларусь, пос. Крупский	Основы углеводородные маловязкие «УМО»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «АМИСИЛ-Z»
АО «Самаранефтегаз», г. Самара	Стабилизированный поверхностно-активный кислотный состав (СПАКС)
ООО «Архим», г. Новозыбков	Добавка смазочная для буровых растворов на водной основе «АМ-83»



СЕРТИФИКАЦИЯ
ПРОДОЛЖЕНИЕ

Сертификаты на применение химпродукта в технологических процессах добычи и транспорта нефти	
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Видное	Понижитель трения FRW-400
ООО «ИТЦ «СамараНИПИнефть», г. Самара	Реагент водорастворимый для трассерных исследований нефтяного пласта «РВР» (марок РВР-Н, РВР-К, РВР-Т, РВР-Ф, РВР-Р, РВР-У, РВР-С)
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «GERTEKS-S59»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Полианионная целлюлоза «GERTEKS», марка В, марка Н
ЗАО «ГАПРИ», г. Москва	Глина органофильная «GAPRY CLAY»
ИООО «ДВЧ-Менеджмент», Беларусь, пос. Крупский	Добавка смазывающая «DW-BASE»
ИООО «ДВЧ-Менеджмент», Беларусь, пос. Крупский	Масло минеральное ЭКО-2
ИООО «ДВЧ-Менеджмент», Беларусь, пос. Крупский	Основа углеводородная маловязкая «УМО»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Реагент «АМИСИЛ-Z»
АО «Самаранефтегаз», г. Самара	Стабилизированный поверхностно-активный кислотный состав (СПАКС)
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Clear-Air 100, Clear-Air 100P, Clear-Air 300
ООО «Архим», г. Новозыбков	Добавка смазочная для буровых растворов на водной основе «АМ-83»

ИЛ «Центр физхимэкспертизы»

Испытательная лаборатория «ЦЕНТР СУДЕБНЫХ И НЕСУДЕБНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЭКСПЕРТИЗ И ИССЛЕДОВАНИЙ» (ИЛ «Центр физхимэкспертизы», Аттестат аккредитации ТЭК RU. 03 ЮЛ22-Кор-019), созданная совместно Центральным научно-исследовательским институтом коррозии и сертификации и Институтом физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, проводит **все виды физико-химических анализов, экспертиз, обследований материалов и оборудования, в том числе для арбитражных процессов**. По результатам работы оформляются официальные протоколы и заключения.

ИЛ «Центр физхимэкспертизы» проводит также **анализы химических продуктов, нефти и нефтепродуктов на содержание легких хлорорганических соединений (ЛХОС) и четвертичных аммонийных соединений (ЧАС)**.

+7 985 776 10 21

+7 916 233 96 59

e-mail: cartec-com@mail.ru





ЗАО «ЭЛЕКТРОХИМЗАЩИТА»

РАЗРАБОТКА И ПРОИЗВОДСТВО ЭЛЕКТРОДОВ АНОДНОГО ЗАЗЕМЛЕНИЯ СЕРИИ «ЭЛЭР» ИЗ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОГО ЭЛАСТОМЕРА ДЛЯ УСТАНОВОК КАТОДНОЙ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ СООРУЖЕНИЙ В ГРУНТЕ, ПРЕСНОЙ И МОРСКОЙ ВОДЕ

Собственная оригинальная, согласованная с ОАО «ГАЗПРОМ» и ОАО «ВНИИСТ» нормативно-техническая документация по проектированию, монтажу и эксплуатации эластомерных электродов.

Продукция аттестована к серийному производству и применению в 1999 году Межведомственной комиссией ОАО «ГАЗПРОМ», сертифицирована органами Госстандарта РФ, разрешена к применению Ростехнадзором РФ.

Продукция эксплуатируется БОЛЕЕ 20 ЛЕТ

**ШИРОКИЙ
СПЕКТР
СЕРИЙНО
ВЫПУСКАЕМЫХ
МОДИФИКАЦИЙ
ЭЛЕКТРОДОВ**

- ЭЛЕКТРОДЫ АНОДНОГО ЗАЗЕМЛЕНИЯ ПРОТЯЖЕННОГО ТИПА
- МОДУЛИ АНОДНОГО ЗАЗЕМЛЕНИЯ
- ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ГЛУБИННЫХ АНОДНЫХ ЗАЗЕМЛЕНИЙ
- КОМПЛЕКТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ВСЕХ МОДИФИКАЦИЙ В ЗАВОДСКОЙ КОКСОВОЙ УПАКОВКЕ

ОБЕСПЕЧЕНИЕ КПД ЗАЩИТЫ 85–90 %

www.anod-er.ru

ЗАО «ЭХЗ»

Тел./факс (4872) 26-77-76, 70-01-33

E-mail: ehz@tula.net; ehz-eler@mail.ru