

ВЛИЯНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ НА КОРРОЗИЮ СВАРНЫХ ШВОВ В ВОДОУГОЛЬНОЙ СУСПЕНЗИИ

В.А. Шелонцев¹

И.Г. Горичев²

А.В. Кузин²

Е.А. Елисеева³

89139617129@list.ru

gorichevig@gmail.com

magistr87@yandex.ru

el.yakusheva@yandex.ru

¹ ОмГПУ, Омск, Российская Федерация

² МПГУ, Москва, Российская Федерация

³ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Известно, что по магистральным трубопроводам осуществляется гидротранспортировка угля, железных руд, бокситов и других твердых материалов. Гидротранспортировка угля в виде высококонцентрированных водоугольных суспензий позволяет решать комплекс проблем — от экологических до использования таких суспензий в качестве топлива энергетических котлов. Эффективность сжигания водоугольных суспензий определяется концентрацией твердой фазы — пульпы и размером частиц. Наибольшая эффективность сжигания высококонцентрированных водоугольных суспензий наблюдается при массовой концентрации твердой фазы 60...65 % и размере частиц до 0,02 см. Для достижения стабильности этих суспензий с высокой концентрацией твердой фазы используют различные добавки, улучшающие реологические свойства водоугольных суспензий. В частности, применяют такие пластифицирующие добавки, как триполифосфат натрия, лигносульфонаты технические, углещелочной реагент и др. Известно, что пластифицирующие добавки изменяют реологические свойства водоугольных суспензий, но недостаточно изучены вопросы коррозионной активности пластифицирующих добавок, особенно по отношению к сварным соединениям пульпопроводов. Сварные соединения пульпопроводов можно представить в виде макрогальванопар, в которых сварной шов и основной металл являются электродами гальванического элемента. По величине тока макрогальвано-

Ключевые слова

Технический лигносульфонат, коррозия, сварной шов, водоугольная суспензия, макрогальванопара

пары можно рассчитать величину локальной коррозии за счет работы «гальванического элемента» из основного металла и сварного шва. Изучено влияние технических лигносульфонатов и композиций на их основе в водоугольной суспензии на локальные токи макрогальванопары основной металл-сварной шов, сварной шов стали марки 09Г2С. Показано, что в водоугольной суспензии максимальный ингибирующий эффект наблюдается при добавлении в суспензию 0,75 % ТЛС + 0,25 % K_2CrO_4 (Na_2CO_3)

Поступила 27.06.2019

© Автор(ы), 2019

Введение. Один из путей совершенствования магистральных углепроводов — транспортировка угля в виде высококонцентрированной водоугольной суспензии (ВВУС), состав и массовая доля твердой фазы которой допускает прямое ее сжигание в топках энергетических котлов. Для эффективного сжигания ВВУС должна иметь массовую концентрацию не менее 65 % и крупность частиц не более 0,2 мм. [1, 2]. По другим данным, эффективность сжигания ВВУС достигается уже при массовой концентрации твердой фазы от 50 % [3]. В целях стабилизации ВВУС используют различные пластифицирующие добавки, например триполифосфат натрия (ТПФ) [4], лигносульфонаты технические (ТЛС) [5], углещелочной реагент (УЩР) [6] и др. [7].

Действие этих добавок на реологические свойства ВВУС достаточно хорошо изучено [8–9], однако малоизученным остается вопрос о влиянии пластифицирующих добавок на коррозионную агрессивность ВВУС. Для снижения коррозионной активности ВВУС по отношению к основному металлу трубопровода используют различные ингибиторы, в частности щелочи и хроматы [10]. Изучение локальной коррозии сварных соединений в нейтральных водных растворах имеет теоретическое и практическое значение [11, 12]. Особенно актуален вопрос о влиянии ВВУС на коррозию сварных швов трубопроводов [13, 14].

Цель работы — оценка коррозионной агрессивности ВВУС, содержащих ТЛС, и композиций на их основе по отношению к основному металлу трубопровода и сварному шву.

Материалы и методы. Используются следующие реактивы: $NaCl$; $NaOH$; Na_2CO_3 ; K_2CrO_4 ; хлороформ марки «х.ч»; Na_2SO_4 марки «ч.д.а»; уголь Беловского месторождения; пластификатор ТЛС. Все растворы приготовлены на дистиллированной воде. Во всех экспериментах фоновым служил раствор, содержащий 1 г/л Na_2SO_4 + 0,5 г/л $NaCl$. Массовая

доля твердой фазы ВВУС 50 %, концентрация других составляющих пульпы рассчитывалась в процентных долях от массы угля.

Для выявления действия изучаемых добавок на локальную коррозию исследовано их влияние на ток i макрогальванопары металл—шов. При выполнении этого эксперимента фиксировали ток, возникающий между равными по площади электродами: один — из металла, другой — из зоны шва с использованием прибора В7-35. Испытания выполнены на сварном соединении стали марки 09Г2С.

При замыкании цепи, даже если входное сопротивление прибора высокое, наблюдается взаимная поляризация электродов. Измерение тока проводили всегда через 2 мин после замыкания. По окончании измерения цепь размыкали.

По результатам измерений рассчитывали защитный эффект $\gamma = i_1 / i_2$ и коэффициент торможения $Z = ((i_1 - i_2) / i_1) \cdot 100$, %, композиционных смесей, где i_1 , i_2 — плотности тока макрогальванопары в ВВУС без композиционных добавок и с композиционными добавками.

Результаты исследований и их обсуждение. Значения тока макрогальванопары сталь 09Г2С–сварной заводской шов в статических условиях (без перемешивания) приведены в табл. 1. Согласно этим данным, в фоновом растворе значение плотности тока i составляет 9,6 мкА/см². При добавлении 75 % ТЛС плотность тока гальванопары снижается до 1,6 мкА/см². В композиции 75 % ТЛС + 25 % NaOH гальванопара металл–шов практически не функционирует. В последнем случае защитный эффект достигает 48, а степень защиты — 99 %. Следовательно, ТЛС и их композиция с NaOH проявляют защитные свойства при коррозии сварных соединений в фоновом растворе.

Таблица 1

Значения плотности тока гальванопары, защитного эффекта и коэффициента торможения в фоновых растворах с добавлением ТЛС и NaOH

Параметр	Фон	Фон + 75 % ТЛС	Фон + 75 % ТЛС + 25 % NaOH
i , мкА/см ²	9,6	1,6	0,2
γ	–	6	48
Z , %	–	83	99

Основные экспериментальные результаты по влиянию времени и температуры на локальную коррозию в фоновых растворах с композициями на основе ТЛС приведены в табл. 2. Согласно этим данным, значение

локального коррозионного тока в течение 2 ч стабилизируется и на протяжении 48 ч остается практически постоянным. В растворах, содержащих ТЛС и композицию ТЛС с NaOH, не наблюдается явной зависимости локального тока от температуры.

Таблица 2

Значение плотности тока макрогальванопары (мкА/см²) металл–шов в фоне, содержащем 75 % ТЛС (числитель) и 75% ТЛС + 25% NaOH (знаменатель) в зависимости от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$				
	2	8	24	32	48
20	1,6/0,2	1,8/0,3	2,0/0,2	1,9/0,2	1,8/0,3
45	1,7/0,4	-/0,4	1,8/0,4	1,8/0,5	2,0/0,5
70	2,0/0,5	2,0/-	-/-	-/0,5	1,9/0,4

При проведении экспериментов (50 % ВВУС) установлено влияние ВВУС на плотность тока макрогальванопары металл–шов, а также массовый показатель коррозии (табл. 3). В этом случае ток макрогальванопары измерен между электродами одинаковой площади ($S = 0,5 \text{ см}^2$). Отрицательные значения токов показывают, что на основном металле ток анодный, а на сварном шве — катодный. В этой же таблице в знаменателе приведены значения ρ , которые рассчитаны по данным макрогальванопары с использованием уравнения: $\rho = 10,45 \cdot 10^3 i$, где ρ [г/м²], i [мкА/см²] [15]. Эти значения ρ можно оценить как коррозионные потери в результате действия макрогальванопары.

Таблица 3

Влияние состава 50 % ВВУС на плотность тока макрогальванопары (мкА/см²) металл–шов (числитель) и массовый показатель коррозии (г/(м²·ч)) (знаменатель) при температуре 25 °С и перемешивании пульпы

Добавка, %	$\tau, \text{мин}$					
	10	20	30	60	90	120
Фоновая пульпа	15,4/0,16	30,0/0,31	24,4/0,25	35,4/0,37	44,6/0,47	52,8/0,55
75 % ТЛС	-155,8/1,52	-156,2/1,63	-160,2/1,67	-159,6/1,67	-155,8/1,63	-144,8/1,51
75 % ТЛС + + 2 % Na ₂ CO ₃	-7,4/0,08	-14,0/0,15	-11,0/0,11	10,8/0,11	16,6/0,17	8,0/0,08
75 % ТЛС + + 2 % K ₂ CrO ₄	2,4/0,02	5,4/0,06	7,0/0,07	5,6/0,06	4,8/0,05	4,8/0,05

Анализ полученных данных показывает, что в ВВУС пластификатор ТЛС усиливает локальную коррозию. Использование в композиции с ТЛС таких веществ, как Na_2CO_3 и K_2CrO_4 , в значительной степени снижает плотность тока макрогальванопары. В соответствии с этими данными каких-либо четких кинетических зависимостей тока гальванопары не наблюдается. В пульпе, содержащей пластификатор ТЛС, ток на металле анодный, а на шве — катодный. При добавлении в пульпу Na_2CO_3 уже через 1 ч направление тока меняется на противоположное. В пульпе, содержащей ТЛС и K_2CrO_4 , с начала эксперимента ток на металле катодный, а на шве — анодный. В этом случае можно утверждать, что гальванопара практически не функционирует.

Заключение. В фоновом растворе при добавлении 75 % ТЛС плотность тока гальванопары снижается в 6 раз и коэффициент торможения коррозионных потерь за счет действия макрогальванопары достигает 83 %. В фоновом растворе при добавлении композиции 75 % ТЛС + 25 % NaOH $\gamma = 83$, $Z = 99$ %. Это свидетельствует о том, что композиции на основе ТЛС в фоновом растворе обладают ингибирующим действием.

При изучении влияния времени и температуры на значение плотности тока макрогальванопары основной металл–сварной шов в фоновых растворах, содержащих композиции на основе ТЛС, показано, что значение плотности тока макрогальванопары устанавливается в течение 2 ч, а затем остается постоянным до 48 ч. Каких-либо закономерностей по влиянию температуры не установлено.

Экспериментальные данные по влиянию состава ВВУС на локальные токи, возникающие в результате действия макрогальванопары, показывает, что пластификатор ТЛС является стимулятором коррозионного процесса в водоугольной суспензии по отношению к сварному соединению. Добавление в суспензию, содержащую ТЛС, 2 % Na_2CO_3 или 2 % K_2CrO_4 заметно снижает плотность тока макрогальванопары и коррозионные потери за счет ее действия. Следовательно, в ВВУС, приготовленную на основе пластификатора ТЛС, необходимо добавлять вещества, проявляющие пассивирующее действие.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ходаков Г.С. Водоугольные суспензии в энергетике. *Теплоэнергетика*, 2007, № 1, с. 35–45.
- [2] Ходаков Г.С. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование. *Российский химический журнал*, 2003, т. XLVII, № 2, с. 33–44.

- [3] Свищев Д.А., Кейко А.В. Термодинамический анализ режимов газификации водоугольного топлива в потоке. *Теплоэнергетика*, 2010, № 6, с. 33–36.
- [4] Савицкий Д.П., Макарова К.В., Макаров А.С. Реологические свойства высококонцентрированных суспензий угля разной степени метаморфизма в присутствии триполифосфата натрия. *Украинский химический журнал*, 2011, т. 77, № 4, с. 79–83.
- [5] Савицкий Д.П., Макаров А.С., Завгородний В.А. Реологические свойства водоугольных суспензий на основе бурых углей в присутствии натриевых лигносульфонатов и щелочи. *ХТТ*, 2009, № 5, с. 73–77.
- [6] Кусанынов К., Алпысова Г.К., Танашева Н.К. и др. Влияние реагента пластификатора на свойства водоугольного топлива, синтезируемого на основе электрогидроимпульсной технологии. *Вестник Томского государственного университета. Математика и механика*, 2014, № 6 (32), с. 80–85.
- [7] Mosa E.S., Saleh A.M., Taha T.A. Effect of chemical additives on flow characteristics of coal slurries. *Physicochem. Probl. Mi.*, 2008, vol. 42, pp. 107–118.
- [8] Зверева Э.Р., Ахметвалиева Г.Р., Макарова А.О. и др. Изменение реологических свойств водоугольных суспензий в присутствии наноматериалов. *Вестник КГЭУ*, 2017, № 3 (35), с. 76–83.
- [9] Баранова М.П. Технология получения и использования топливных водоугольных суспензий из углей различной степени метаморфизма. Дис. ... д-ра техн. наук. М., МЭИ, 2014.
- [10] Исупов В.П., Горичев И.Г., Шелонцев В.А. и др. О влиянии гидроксид- и хромат-ионов на коррозию углеродистой стали. *Защита металлов*, 1991, т. 27, № 1, с. 33–39.
- [11] Орешкин А.Ю., Шлячков Д.А., Юшков А.Б. Особенность коррозионной стойкости сварных соединений при проведении экспертизы промышленной безопасности технологического оборудования нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Часть 1. *Молодой ученый*, 2015, № 18, с. 172–175.
- [12] Буклешев Д.О. Практическое исследование зависимости скорости коррозии сварных соединений газопроводов от внешних факторов. *Технические науки — от теории к практике*, 2016, № 9 (57), с. 22–32.
- [13] Кривоносова Е.А., Акулова С.Н., Мышкина А.В. К проблеме коррозионного разрушения сварных швов. *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение*, 2017, т. 19, № 3, с. 114–138.
- [14] Кочанов В.А., Данилов Ю.Б., Шепиль Т.Э. и др. Коррозионное поведение сварных соединений разнородных сталей. Ч. 1. Лабораторные исследования. *Коррозия: материалы, защита*, 2008, № 11, с. 10–16.
- [15] Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М., Альянс, 2014.

Шелонцев Владимир Александрович — канд. хим. наук, доцент кафедры химии и методики преподавания химии ОмГПУ (Российская Федерация, 644099, Омск, набережная им. Тухачевского, д. 14).

Горичев Игорь Георгиевич — д-р хим. наук, профессор кафедры общей химии МПГУ (Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1, стр. 1).

Кузин Александр Васильевич — ассистент, ведущий инженер кафедры общей химии МПГУ (Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1, стр. 1).

Елисеева Елена Анатольевна — канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Шелонцев В.А., Горичев И.Г., Кузин А.В. и др. Влияние технических лигносульфонатов на коррозию сварных швов в водоугольной суспензии. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2019, № 5, с. 89–98.

DOI: 10.18698/1812-3368-2019-5-89-98

TECHNICAL LIGNOSULFONATES EFFECT ON WELD CORROSION IN A COAL-WATER SLURRY

V.A. Shelontsev¹

89139617129@list.ru

I.G. Gorichev²

gorichevig@gmail.com

A.V. Kuzin²

magistr87@yandex.ru

E.A. Eliseeva³

el.yakusheva@yandex.ru

¹ Omsk State Pedagogical University, Omsk, Russian Federation

² Moscow Pedagogical State University, Moscow, Russian Federation

³ Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

Hydrotransport of coal, iron ore, bauxite and other solid materials is known to be carried out through trunk pipelines. Hydrotransport of coal in the form of highly concentrated coal-water slurries (HCCWS) makes it possible to solve a whole range of problems from environmental ones to those when HCCWS are used as a fuel for energy boilers. The HCCWS combustion efficiency is determined by the concentration of the solid pulp phase and the particle size. The highest HCCWS combustion efficiency is observed when the mass concentration of the solid phase is 60–65 % and the particle size is up to 0.02 sm. In order to achieve stability of these slurries with the solid phase concentration, various additives are used to improve the rheological prop-

Keywords

Technical lignosulfonate, corrosion, weld, coal-water slurry, macro-galvanic couple

ous additives are used to improve the rheological properties of coal-water slurries. In particular, such plasticizing agents as sodium tripolyphosphate, technical lignosulfonates, carbon-alkaline reagents and others are used. Plasticizing agents are known to change the rheological properties of coal-water slurries but the problems of corrosion activity of plasticizing agents are not well understood, especially with respect to welded joints of pipelines. Welded joints of slurry pipelines can be represented as macro-galvanic couples, in which the weld and base metal are electrodes of a galvanic element. The current magnitude of the macro-galvanic couple can be used to calculate the local corrosion value due to the work of the galvanic element of the base metal and the weld. The paper studies the effect of technical lignosulfonates (TLS) and TLS-based compositions in a coal-water slurry on the local currents of the base metal — weld macro-galvanic couple made of 09G2S steel. Findings of research show that in the water-coal slurry the maximum inhibitory effect is observed when 0.75 % TLS + 0.25 % K_2CrO_4 (Na_2CO_3) is added to the slurry

Received 29.07.2019

© Author(s), 2019

REFERENCES

- [1] Khodakov G.S. Coal-water suspensions in power engineering. *Therm. Eng.*, 2007, vol. 54, iss. 1, pp. 36–47. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040601507010077>
- [2] Khodakov G.S. Rheology suspensions. Theory of phase flow and its experimental justification. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2003, vol. XLVII, no. 2, pp. 33–44 (in Russ.).
- [3] Svishchev D.A., Keiko A.V. A thermodynamic analysis of operating conditions under which coal-water fuel is gasified in flow. *Therm. Eng.*, 2010, vol. 57, iss. 6, pp. 490–494. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040601510060066>
- [4] Savitskiy D.P., Makarova K.V., Makarov A.S. Rheological properties of highly concentrated coal suspensions of varying metamorphism degrees in presence of sodium tripolyphosphate. *Ukrainskiy khimicheskiy zhurnal* [Ukrainian Chemistry Journal], 2011, vol. 77, no. 4, pp. 79–83 (in Russ.).
- [5] Savitskii D.P., Makarov A.S., Zavgorodnii V.A. Rheological properties of water-coal slurries based on brown coal in the presence of sodium lignosulfonates and alkali. *Solid Fuel Chem.*, 2009, vol. 43, iss. 5, pp. 328–332. DOI: <https://doi.org/10.3103/S0361521909050127>
- [6] Kusanynov K., Alpysova G.K., Tanasheva N.K., et al. Influence of the plasticizer reactant on properties of coal-water fuel synthesized based on the electrohydroimpulse tech-

nology. *Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*, 2014, no. 6 (32), pp. 80–85 (in Russ.).

[7] Mosa E.S., Saleh A.M., Taha T.A. Effect of chemical additives on flow characteristics of coal slurries. *Physicochem. Probl. Mi.*, 2008, vol. 42, pp. 107–118.

[8] Zvereva E.R., Akhmetvalieva G.R., Makarova A.O., et al. Alteration of coal-water fuel rheological properties in the presence of nanomaterials. *Vestnik KGEU*, 2017, no. 3 (35), pp. 76–83 (in Russ.).

[9] Baranova M.P. Tekhnologiya polucheniya i ispolzovaniya toplivnykh vodougolnykh suspenziy iz ugley razlichnoy stepeni metamorfizma. Dis. d-ra tekhn. nauk [Production and application technology of fuel coal-water suspensions of coal with various metamorphism degree. Dr. Sc. (Eng.). Diss.]. Moscow, MEI Publ., 2014.

[10] Isupov V.P., Gorichev I.G., Shelontsev V.A., et al. Concerning effect of hydroxide-ions and chromate-ions on corrosion of carbon steel. *Zashchita metallov*, 1991, vol. 27, no. 1, pp. 33–39 (in Russ.).

[11] Oreshkin A.Yu., Shlyachkov D.A., Yushkov A.B. Special aspects of corrosion resistance of welded joints at carrying out expert examination on industrial safety of technological equipment of petrochemical and petroleum industry. Part 1. *Molodoy uchenyy* [Young Scientist], 2015, no. 18, pp. 172–175 (in Russ.).

[12] Bukleshev D.O. Practical study of dependence rate corrosion pipeline welded joints on external factors. *Tekhnicheskie nauki — ot teorii k praktike*, 2016, no. 9 (57), pp. 22–32 (in Russ.).

[13] Krivonosova E.A., Akulova S.N., Myshkina A.V. To the problem of corrosion destruction of welded joints. *Bulletin PNRPU. Mechanical Engineering, Materials Science*, 2017, vol. 19, no. 3, pp. 114–138 (in Russ.).

[14] Kochanov V.A., Danilov Yu.B., Shepil T.E., et al. Corrosion behavior of welded joints of dissimilar steels. Part 1. Laboratory studies. *Corrosion: Materials, Protection*, 2008, no. 11, pp. 10–16 (in Russ.).

[15] Zhuk N.P. Kurs teorii korrozii i zashchity metallov [Course on theory of metals corrosion and protection]. Moscow, AlyanS Publ., 2014.

Shelontsev V.A. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Chemistry and Chemistry Teaching Methodic, Omsk State Pedagogical University (Naberezhnaya im. Tukhachevskogo 14, Omsk, 644099 Russian Federation).

Gorichev I.G. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Department of General Chemistry, Moscow Pedagogical State University (Malaya Pirogovskaya 1, str. 1, Moscow, 119991 Russian Federation).

Kuzin A.V. — Assist. Professor, Leading Engineer, Department of General Chemistry, Moscow Pedagogical State University (Malaya Pirogovskaya 1, str. 1, Moscow, 119991 Russian Federation).

Eliseeva E.A. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Chemistry, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Shelontsev V.A., Gorichev I.G., Kuzin A.V., et al. Technical lignosulfonates effect on weld corrosion in a coal-water slurry. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 5, pp. 89–98 (in Russ.).

DOI: 10.18698/1812-3368-2019-5-89-98

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1
press@bmstu.ru
<http://baumanpress.ru>

Подписано в печать 25.09.2019

Формат 70 × 108/16

Усл.-печ. л. 8,6

Отпечатано в типографии МГТУ им. Н.Э. Баумана
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1
baumanprint@gmail.com
