

УДК 621.182.112; 620.193-197

МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫЕ И АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ АНТИНАКИПНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

**В.А. Головин*, В.А. Щелков, Н.А. Рашутин, С.А. Тюрина и
В.Л. Демин**

*ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
(ИФХЭ РАН)», 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп.4
E-mail: golovin@rocor.ru*

Аннотация

Проведено изучение процесса накипеобразования для режима интенсивного теплообмена на теплообменных поверхностях с полимерными защитными покрытиями. Рассмотрены возможности модификации антинакипных свойств покрытий с помощью активных гомогенных и микрокапсулированных добавок. Показано, что снижения скорости накипеобразования могут быть использованы микрокапсулированные добавки на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФК), а для снижения адгезии накипи к покрытию модификаторы на основе модифицированных силиконов.

На практически важном классе противокоррозионных покрытий для защиты теплообменников показано, что с помощью активных добавок, вводимых в состав промышленного материала для теплопроводных покрытий, можно не только снизить начальную скорость накипеобразования, но и придать покрытию свойства, обеспечивающие реализацию механизма самоотслоения накипного слоя при естественной сушке. Таким образом, активные добавки, применяемые в адаптивных полимерных противокоррозионных покрытиях, могут обеспечивать поддержание не только противокоррозионных, но других важных эксплуатационных свойств “smart” покрытий.

Ключевые слова: полимерные покрытия, антинакипные свойства, микрокапсулированные добавки, самоотслоение накипи

Поступила в редакцию 16.10.2023 г. После доработки 16.10.2023 г.; Принята к публикации 16.10.2023 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-4-131-141](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-4-131-141)

Основная часть

Как было показано ранее фосфонаты могут быть эффективными ингибиторами [1,2,3,4,5,6], в том числе в металлонаполненных грунтовочных составах. Однако,

кроме ингибирующих свойств, фосфонаты и, в частности, оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФК), обладают также выраженными антинакипными свойствами [7,8,9]. Особенно актуальным вопрос снижения накипи и солевых осадков стоит для перспективных форсированных систем теплообмена [10,11] и систем мембранной водоочистки [12].

Поскольку фосфонаты являются высокоактивными химическими реагентами, их использование в составе материалов адаптивных многокомпонентных полимерных защитных покрытий предпочтительно в микрокапсулированной форме (МКФ). В этой связи был доработан известный процесс [13,14,15,16] получения который, в дополнение к спеканию фосфоната с активированным оксидом алюминия Al_2O_3 и диспергированию до необходимой степени, включал нанесения тонкой оболочки из отверждаемой эпоксидной смолы (рисунок 1).

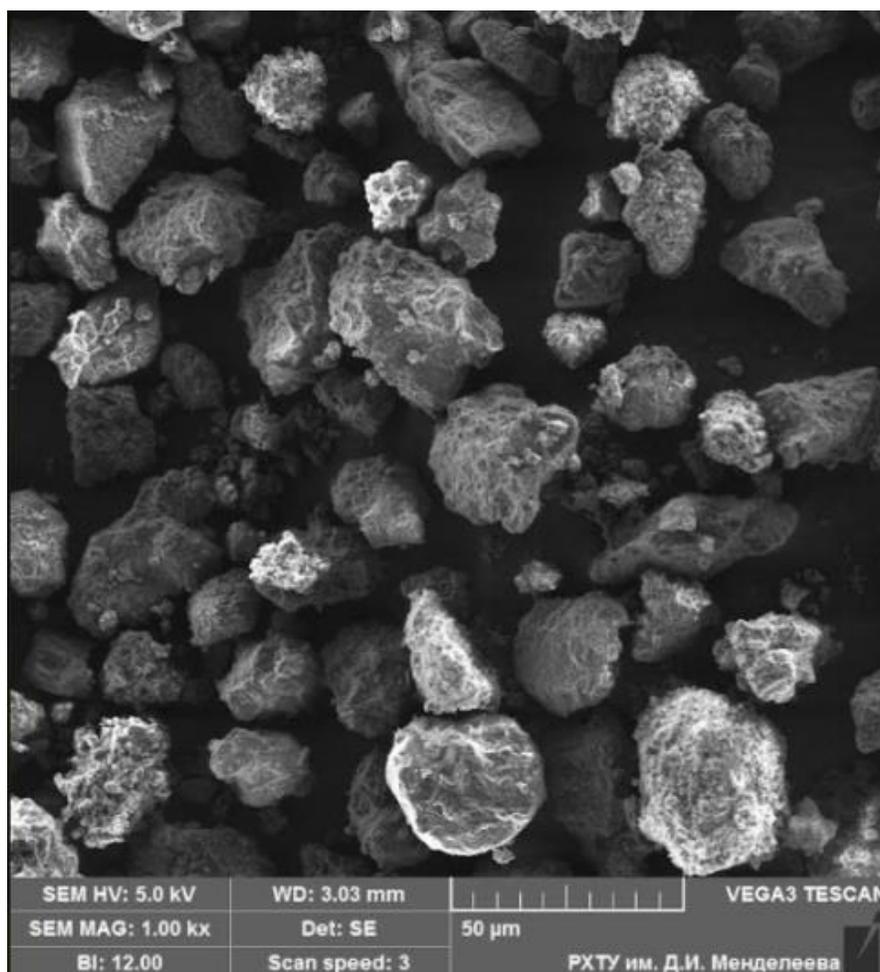


Рисунок 1. Внешний вид микрокапсул (СЭМ)

Такая оболочка предотвращает неконтролируемое взаимодействие с компонентами полимерной основы, но в присутствие воды и водных растворов сохраняет проницаемость для выхода фосфоната, что иллюстрируется на рисунке 2.

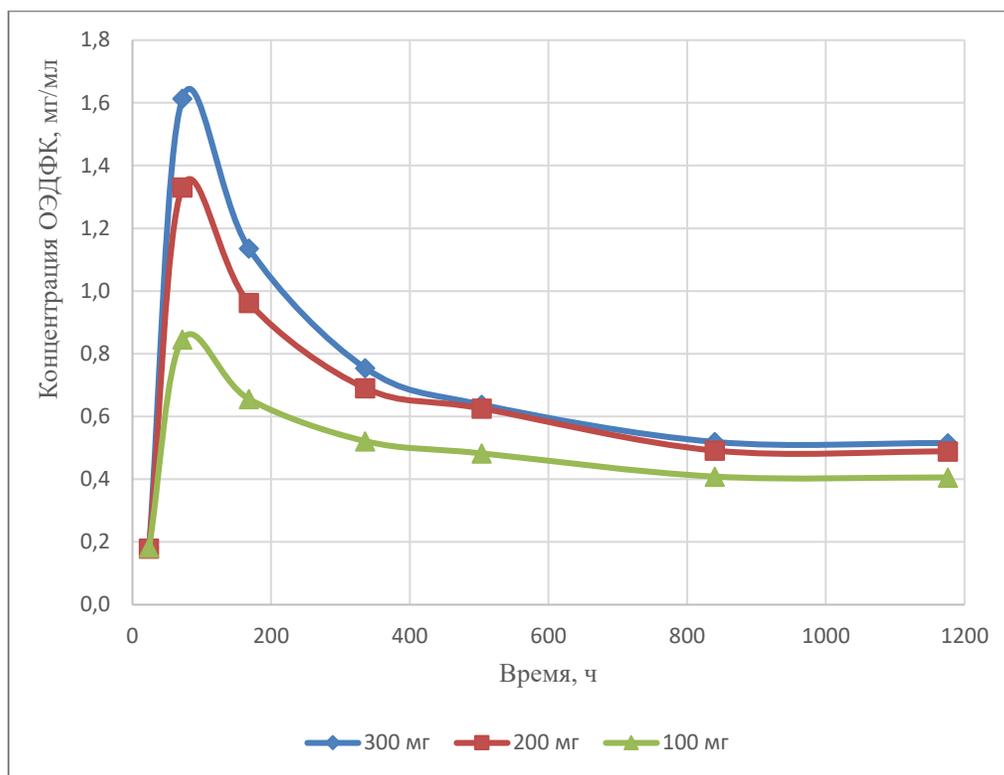


Рисунок 2. Кинетика высвобождения ОЭДФК из МК в 3% раствор NaCl из навесок МК 300, 200 и 100 мг

Базовым полимерным покрытием для исследования было выбран единственный на сегодняшний день промышленно выпускаемый компаунд для противокоррозионной защиты теплообменных поверхностей “РОКОР-8095 ТТ”. Микрокапсулированный фосфонат вводился в материал указанного покрытия перед нанесением. Кроме микрокапсулированного ОЭДФК в работе испытывались ряд традиционных и новых активных добавок на основе: карбоновых кислот; спиртов теломеров; силиконовых сополимеров и алифатических аминов; перфторэнантовая кислота (ПФЭК); фторированный спирт теломер n3 (1,1,7 тригидрододекафторгептиловый спирт); 9,8% р-р ОДА (октадециламин), модифицированный полидиметилсилоксан (PDMS-M), силиконовая добавка “DOW 28” и силиконовый полиэфирный сополимер–“DOW 54 Additive”.

Исследование накипеобразования проводили на лабораторной установке, которая имитирует работу пластинчатого теплообменника в форсированном режиме (рисунок 3).

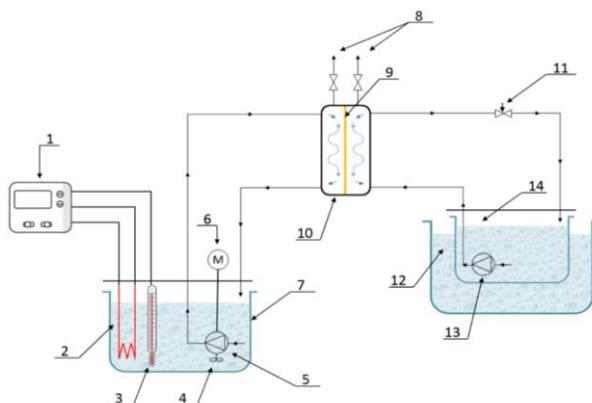


Рисунок 3. Схема испытательной установки для ускоренного накипеобразования: 1–терморегулятор микропроцессорный; 2–ТЭН; 3–термодатчик ДТС 105 (Pt100); 4–импеллер; 5–насос центробежный; 6–двигатель асинхронный для привода насоса и импеллера; 7–теплоизолированная емкость с греющей средой; 8–краны для развоздушивания и опорожнения ячейки; 9–образец; 10–ячейка испытательная; 11–вентиль регулирующий; 12–теплоизолированная емкость рубашки охлаждения; 13–насос циркуляционный; 14–емкость с “рассолом” (раствор бикарбоната кальция)

Образцы для испытаний на образование накипи представляли собой латунную пластину марки Л69 с размерами 145x100 мм, на часть которой наносилось полимерное покрытие (рисунок 4). Формирование накипи осуществляли в течение 2 часов, температура рабочего раствора бикарбоната Na на входе в ячейку составляла 92,5 °С, температура охлаждающей воды=30 °С (рисунок 5).

По завершении ускоренных испытаний исследуемые образцы подвергались оценке равномерности образовавшегося слоя образований при помощи стереоскопического микроскопа МСП-1 и видеокамеры-окуляра, толщинометрии с использованием толщиномера покрытий “Константа К5” (таблица 1).



Рисунок 4. Образец с нанесенным покрытием. Слева–стандартное покрытие P-8595TT, справа-модифицированное покрытие с 1% МК ОДЭФК.

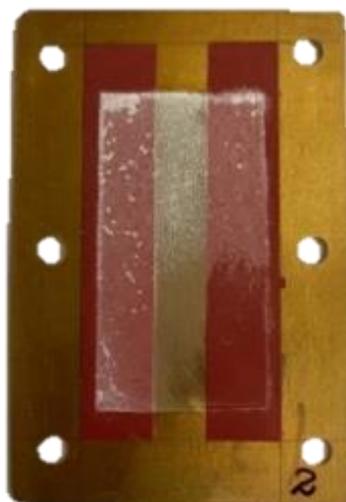
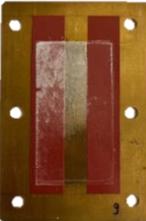


Рисунок 5. Образец с полученным слоем накипи. Слева–толщина слоя накипи на стандартном покрытии, равная 14,4 мкм; справа–толщина слоя накипи равна 7 мкм; в средней части–толщина слоя накипи равна 20 мкм

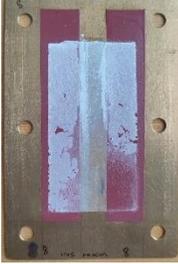
Таблица 1. Результаты лабораторного тестирования влияния активных добавок на скорость накипеобразования на полимерном противокоррозионном композиционном покрытии РОКОР-8095ТТ

| № образца | Состав покрытия | Образец до испытания | Ср. толщина покрытия, мкм | | Образец после испытания | Ср. толщина накипного слоя, мкм | | |
|-----------|---------------------------|---|---------------------------|-----------|--|---------------------------------|------------|---------|
| | | | Исх. Пк | Модиф. Пк | | Исх. Пк | Модиф. Пк. | % от НМ |
| 1 | Микрокапсулы ОЭДФК (0,5%) |  | 34,6 | 32,4 |  | 19,6 | 19,2 | 0 |
| 2 | Микрокапсулы ОЭДФК (1%) |  | 38 | 35,6 |  | 14,4 | 7 | -51 |

Продолжение таблицы 1.

| № образца | Состав покрытия | Образец до испытания | Ср. толщина покрытия, мкм | | Образец после испытания | Ср. толщина накипного слоя, мкм | | |
|-----------|--|---|---------------------------|-----------|--|---------------------------------|------------|---------|
| | | | Исх. Пк | Модиф. Пк | | Исх. Пк | Модиф. Пк. | % от НМ |
| 3 | Триполифосфат (1%) |  | 42 | 31,6 |  | 38,4 | 23,8 | -38 |
| 4 | Полифосфат (1%) |  | 96,8 | 104,6 |  | 18,6 | 6,8 | -63 |
| 5 | ПФЭК. Добавка вводится в состав покрытия |  | 41,2 | 39 |  | 58,5 | 50,5 | -15,8 |
| 6 | Спирт теломер п3. Добавка вводится в состав покрытия |  | 63,2 | 64,2 |  | 75,7 | 83,7 | + 11 |

Продолжение таблицы 1.

| № образца | Состав покрытия | Образец до испытания | Ср. толщина покрытия, мкм | | Образец после испытания | Ср. толщина накипного слоя, мкм | | |
|-----------|--|---|---------------------------|-----------|--|---------------------------------|------------|---------|
| | | | Исх. Пк | Модиф. Пк | | Исх. Пк | Модиф. Пк. | % от НМ |
| 7 | PDMS-M. Добавка вводится в состав покрытия |  | 45,2 | 35 |  | 57,4 | 48,2 | -19 |
| 8 | DOW 28 additive. Добавка вводится в состав покрытия |  | 60 | 44,5 |  | 66,4 | 62 | -7 |
| 9 | 9,8% р-р ОДА (октадециламин) с этанолом. Наносилась на готовое покрытие |  | 32,4 | 33,3 |  | 49 | 40,7 | -20 |
| 10 | DOW 54 additive. Добавка вводилась в состав покрытия |  | 30,2 | 53,7 |  | 39,8 | 53,8 | +35 |

Сводные данные по толщине накипного слоя различных систем приведены на гистограмме (рисунок 6).

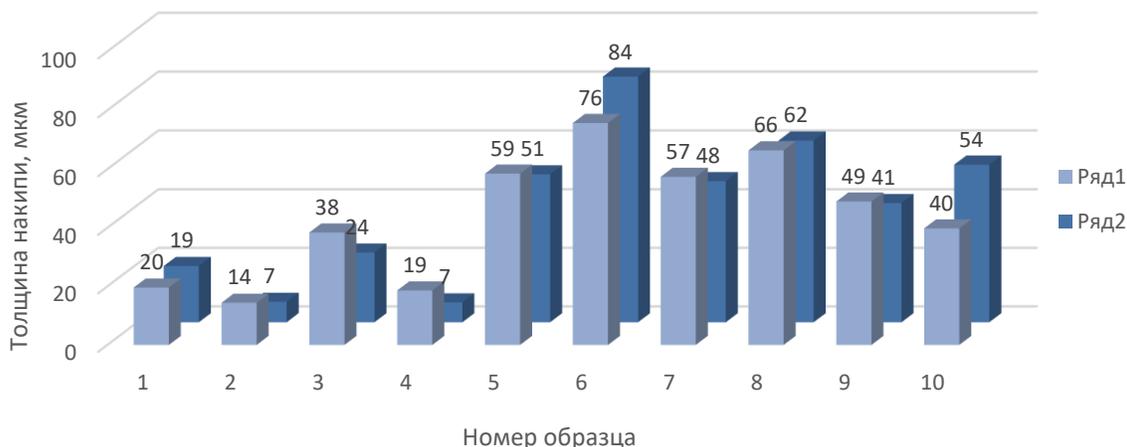


Рисунок 6. Сводная гистограмма образцов после испытаний на образование накипи. Ряд 1 – не модифицированное покрытие, ряд 2 – модифицированное покрытие.

Как видно, из приведенных данных, действие активных добавок на процесс накипеобразования является разнообразным. Часть из них существенно снижает скорость накипеобразования (МК ОЭДФК, полифосфат), в то время как другие (DOW 54, спирт-теломер n3) могут способствовать росту накипеобразования.

Среди полученных результатов особенно следует отметить поведение системы с покрытием, модифицированным силиконовой добавкой “PDMS-M”. Во-первых, указанная добавка, вводимая в состав покрытия, несколько снижает (на 19%) скорость роста накипи. Но более интересно, то, что в процессе сушки при комнатной температуре слой накипи на образце покрытия “РОКОР-8095ТТ” с добавкой “PDMS-M” становится само-отслаивающимся (рисунок 7).



Рисунок 7. Само-отслаивающийся в процессе сушки при комнатной температуре слой накипи на образце покрытия РОКОР–8095ТТ с добавкой PDMS-M, введенной в состав

Наиболее вероятной причиной эффективности кремнийорганических добавок является придание антиадгезионных свойств поверхности модифицированного покрытия, что снижает механическую устойчивость слоя высыхающей накипи на модифицированном покрытии.

Полученные результаты по применению активных добавок на практически важном классе противокоррозионных покрытий для защиты теплообменников показали, что с помощью активных добавок можно не только снизить скорость накипеобразования, но и придать покрытию свойства, обеспечивающие реализацию механизма само-отслоения накипного слоя. Таким образом, активные добавки, применяемые в адаптивных полимерных противокоррозионных покрытиях, могут обеспечивать поддержание не только противокоррозионных, но других важных эксплуатационных свойств “*smart*” покрытий.

Список использованных источников

1. Ю.И. Кузнецов, Фосфонатные ингибиторы коррозии: механизм действия и перспективы их усовершенствования, *Коррозия: материалы, защита*, 2005, **7**, с. 15–20.
2. T. Fong., D.J. Burton and D.J. Pietrzyk, Determination of Formation Constants of Calcium Complexes of Difluoromethylenediphosphonic Acid and Related Diphosphonates, *Anal. Chem.*, 1983, **55**, p. 1090–1094.
3. Г.Я. Рудакова и А.А. Кугушев, Применение фосфонатов для стабилизационной обработки воды в системах теплоснабжения, *Новости теплоснабжения*, 2007.
4. С.Н. Степин, О.П. Кузнецова, А.В. Вахин и Б.И. Хабибрахманов, Применение фосфорсодержащих комплексонов и комплексонов в качестве ингибиторов коррозии металлов, *Вестник Казанского технологического университета*, 2012, **13**, с. 88–98.
5. В.А. Журавлев, Ф.Ф. Чаусов и С.С. Савинский, Влияние фосфонатов на образование кристаллических и аморфных фаз карбоната кальция в водных растворах, *Журнал «С.О.К.»*, 2006, **7**, с. 28–31.
6. Б.Н. Дриккер, С.А. Тарасова и А.Н. Обожин, Комплексный ингибитор солеотложений, коррозии и биообрастаний на основе органических фосфонатов, *Энергосбережение и водоподготовка*, 2010, **1**, с. 4–6.
7. Патент США N 4206075, кл. 252-389, 1980.
8. Патент 937354, Состав для обработки охлаждающей воды, В.П. Маклакова, Ю.И. Куделин, Л.С. Сероокая, В.А. Тимонин, Б.И. Бихман, И.В. Рудомино, Дополнительное к авт. свид-ву. Заявлено 28.11.1980 N 3211337/23-26, опубликовано 23. 06. 82. бюллетень 3ф 23. УДК 663.632. .7(088.8).
9. Н.Г. Шагиев, Термодинамический анализ процессов в водных контурах электростанций при химических очистках с использованием композиций на основе комплексонов, *Проблемы энергетики*, 2003, **11**, с. 82–88.

-
10. С.В. Гнеденков, А.Н. Минаев, Л.В. Лысенко, В.К. Шаталов, Е.И. Шапкина и С.Л. Лысенко, Исследование накипеобразования в перспективных форсированных теплообменных системах, *Научные технологии*, 2013, **7**, с. 26–34.
 11. С.В. Гнеденков, А.Н. Минаев, С.Л. Синебрюхов, Д.В. Машталяр и С.В. Мялов, патент 000224_000128_0000102117_20110210_U1_RU «Установка для исследования накипеобразования»
 12. Н.-J. Oh, Y.-K. Choung, S. Lee, J.-S. Choi, T.-M. Hwang and J.H. Kim, Scale formation in reverse osmosis desalination: model development, *Desalination*, 2009, **238**, p. 333–346.
 13. В.А. Щелков, А.Б. Ильин, С.А. Добриян., В.Б. Лукин и В.А. Головин, Предотвращение накипеобразования и коррозии теплообменных трубок конденсаторов пара полимерными покрытиями, *Практика противокоррозионной защиты*, 2018, **88**, с. 7–15.
 14. В.А. Головин, С.А. Тюрина и В.А. Щелков, Современные подходы к снижению накипеобразования в теплообменном оборудовании, *Russian technological journal*, 2022, **2**, с. 93–102
 15. А.Б. Ильин, В.А. Щелков, С.А. Добриян, В.Б. Лукин и В.А. Головин, Полимерные покрытия для защиты теплообменных трубок конденсаторов пара от коррозии и солеотложений, *Международный научно-исследовательский журнал*, 2018, № 5, с. 69–75.

MICROCAPSULATED AND ACTIVE ADDITIVES TO ENHANCE THE ANTI-SCALE PROPERTIES OF POLYMER ANTICORROSIVE COATINGS

V.A. Golovin,* V.A. Shchelkov, N.A. Rashutin, S.A. Tyurina and V.L. Demin

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, 119071, Moscow, Leninsky prospect, 31, bldg.4
E-mail: golovin@rocor.ru

Annotation

The process of scale formation for the regime of intensive heat exchange on heat exchange surfaces with polymer protective coatings has been studied. The possibilities of modifying the anti-scale properties of coatings with the help of active homogeneous and microcapsulated additives are considered. It is shown that microcapsulated additives based on oxyethylidenediphosphonic acid (OEDFC) can be used to reduce the rate of scale formation, and modifiers based on modified silicones can be used to reduce the adhesion of scale to the coating.

On the practically important class of anticorrosive coatings for the protection of heat exchangers, it is shown that with the help of active additives introduced into the composition of industrial material for heat-conducting coatings, it is possible not only to reduce the initial rate of scale formation, but also to give the coating with

Keywords: *polymer coatings, anti-scale properties, microcapsulated additives, scale self-delamination*