

Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 620.197

Білоусова Н.А., канд. техн. наук,
Герасименко Ю.С., докт. техн. наук, проф.,
Редько Р.М., **Яцишина Н.Ю.**

НТУУ «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Київ
просп. Перемоги, 37, корп. 4, 03056 Київ, Україна, e-mail: n.bilousova@kpi.ua

Вплив ультразвуку на накипоутворення та протикорозійний захист теплообмінної поверхні

Досліджено процеси накипоутворення та корозії на поверхні теплообміну із використанням ультразвуку з частотою 26,5 кГц невисокої потужності в докавітаційному і перехідному режимах та без них. Встановлено функціональні залежності наростання питомої маси накипу та швидкості корозії сталі в залежності від режимів УЗ-опромінення. Досліджено морфологію та структуру сформованих накипних шарів методом растрової електронної мікроскопії. Встановлено, що ультразвукова обробка низької інтенсивності сприяє утворенню та підтриманню фазового мікрочару з протикорозійними властивостями, який практично не знижує теплообмін між поверхнею металу та теплоносієм. *Бібл. 8, рис. 8.*

Ключові слова: ультразвук, накипоутворення, швидкість корозії.

Утворення накипу в теплообмінній апаратурі систем тепlopостачання та в рециркуляційних системах хімічної, нафтохімічної галузей — це природний процес, обумовлений наявністю у воді солей жорсткості. Цей процес є небажаним, оскільки створює чималі енергетичні та матеріальні проблеми. Осадження накипу з його низькою теплопровідністю призводить до зниження ефективності теплопередачі, перегріву металевих частин обладнання, зниження механічної міцності та надійності його роботи. З наявністю поверхневих відкладень пов'язані також перевитрати енергоресурсів на перекачування води внаслідок зменшення пропускної здатності трубопроводів. Разом із проблемою накипу виникає проблема корозії обладнання. Особливо вразливим до корозії є

устаткування, яке експлуатується в агресивних водах. Вода, яка пройшла пом'якшення на катіонуванням зі зменшенням вмісту катіонів Ca^{2+} та Mg^{2+} , є більш корозивною внаслідок підвищення концентрації хлор-іонів, зниження рН та зменшення здатності до утворення захисних шарів.

Останнім часом застосування ультразвукової обробки поверхонь теплотехнічного обладнання для видалення накипу значно поширилося, однак базові механізми такої обробки та її впливу на антинакипні та протикорозійні властивості ще недостатньо вивчені [1–7]. У науковій та технічній літературі розглядалися різні механізми впливу ультразвуку на видалення накипу, але щодо систематичного та кількісного вивчення сумісного впливу на корозію металу

та накипоутворення вони є нечисленні та малодоступні.

У роботі [3] показано, що ультразвук впливає на швидкість утворення накипу, а також зроблено спробу встановити кількісні зв'язки між карбонатом, осадженим на поверхню, та утвореним в об'ємі розчину. Однак експерименти проводили за температури 25 °С у розчинах суміші солей $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та NaHCO_3 в інтервалі концентрації катіонів Ca^{2+} від 0,01 до 0,05 моль/л. Ультразвукове опромінення здійснювали з частотою 20 кГц при 21 %-й потужності 500 Вт випромінювача. Зазначено, що при такому режимі карбонат більшою мірою осаджується в розчині, а не на поверхні.

Такий висновок підтверджено при вивченні впливу частоти та інтенсивності ультразвуку у статичних та динамічних випробуваннях у розчинах, що містили різні концентрації хлоридів, сульфатів і карбонатів кальцію та магнію при температурі 70 °С [4]. Було встановлено, що оптимальною є низька частота 28 кГц при осадженні карбонатів у розчині та при антискалантній обробці. Зв'язок між накипоутворенням та швидкістю корозії при низькій частоті і потужності ультразвуку та різній жорсткості води розглянуто у роботах [5, 6].

Обмеження існуючих способів видалення накипу та зменшення швидкості корозії полягають у тому, що вони вирішують тільки одну з двох проблем. Видалення накипу з поверхні прискорює корозію. Використання захисних властивостей накипу негативно впливатиме на процеси теплообміну. Проблеми накипу та корозії необхідно вирішувати в комплексі, тому основна ідея роботи стосувалася перетворення аморфного поруватого шару накипу в ультразвуковому полі у фазовий безпористий мікрошар, який практично не знижує теплообмін між поверхнею металу та теплоносієм, а також має протикорозійні властивості.

Мета роботи — дослідження впливу ультразвуку різної потужності на питому масу накипу та швидкість корозії в умовах, близьких до роботи водогрійного та парового котлів, та визначення оптимальних умов утворення безпористого захисного мікрошару.

Методика експерименту. Дослідження процесів накипоутворення в режимах, близьких до роботи водогрійного та парового котлів, здійснювали в ультразвуковій ванні (рис.1) з частотою ультразвуку 28 кГц, яка визнана оптимальною при застосуванні УЗ опромінення [4]. Ультразвукова ванна — це ємність (1 дм³) з нержавіючої сталі (10), до дна якої із зовнішнього боку приклеєний ультразвуковий

п'єзокерамічний випромінювач Ланжевєнівського типу (1), підключений до УЗ генератора типу ГЗ-112/1 з підсилювачем ГЗ/112/1 (11) потужністю 1,72 Вт. Інтенсивність коливань 0,06 Вт/см². Такі параметри забезпечували докавітаційний режим УЗ опромінення середовища. В УЗ ванні містився скляний стакан з водою (9) та металевими зразками (8).

Для збільшення швидкості нарощення накипу в лабораторних умовах використовували воду підвищеної жорсткості (20,2 мг-екв/л) та застосовували підживлення свіжими порціями води за допомогою крапельниці зі швидкістю приблизно 0,1 дм³/год. Методика досліджень з прискореним накипоутворенням докладно описана в [6]. Формування шарів накипу проводили при (95 ± 2) °С протягом 5–6 год на шести зразках (8), укріплених на кришці (див. рис.1). Для видалення з води розчиненого кисню використовували барботування аргоном (4). Перемішування води у ємності відбувалося за рахунок конвекції. Кратність водообміну становила 0,15.

Протикорозійні властивості шарів накипу досліджували за методом поляризаційного опору за допомогою приладу Р5126 після 5–6 год накипоутворення у воді. Зміну маси висушених зразків, які до наступного продовження дослідів зберігали в ексикаторі, визначали за-

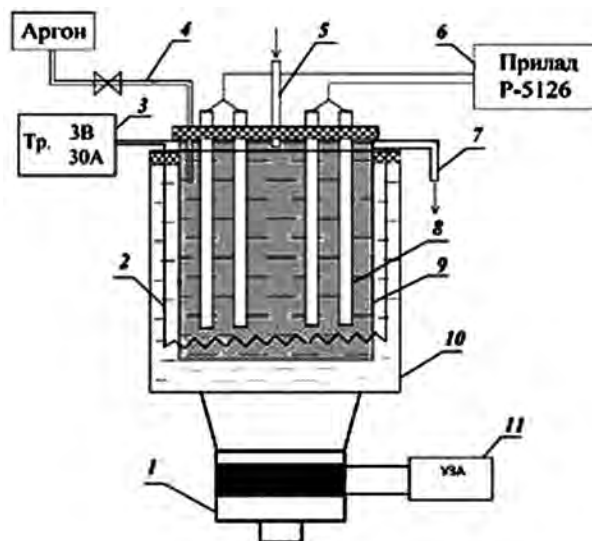


Рис.1. Схема установки для моделювання росту накипу та дослідження його антикорозійних властивостей: 1 — ультразвуковий п'єзокерамічний випромінювач; 2 — ніхромова спіраль; 3 — трансформатор; 4 — система продування аргоном; 5 — шпатель для підживлення водою; 6 — прилад для вимірювання поляризаційного опору; 7 — штуцер для відведення води; 8 — зразки зі сталі; 9 — скляна ємність з досліджуванним розчином; 10 — водяна баня; 11 — ультразвуковий апарат.

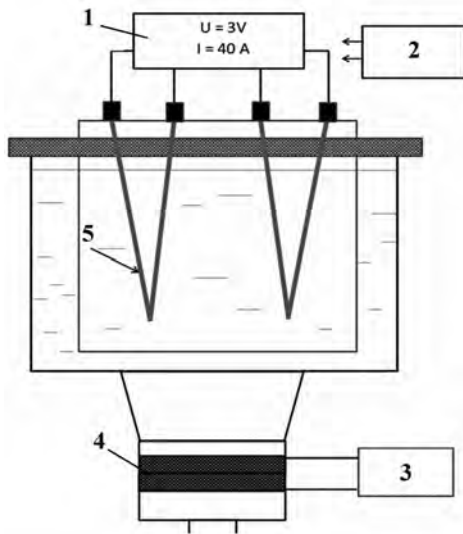


Рис.2. Схема лабораторної установки для отримання накипу в режимі парового котла з УЗ опроміненням: 1 — джерело струму; 2 — корозиметр; 3 — ультразвуковий апарат; 4 — п'єзострижінний випромінювач; 5 — металева стрічка.

жуванням на аналітичних вагах ВЛР 200 з точністю $\pm 0,05$ мг.

Загальна тривалість експериментів з накипоутворення становила від 50 до 120 год.

В умовах накипоутворення за моделлю парового котла при наявності теплопередачі від металу до води металеві зразки нагрівалися пропусканням електричного струму (рис.2). П'єзокерамічний випромінювач був приєднаний до генератора УЗА потужністю 26,4 Вт. Інтенсивність коливань становила $0,93$ Вт/см².

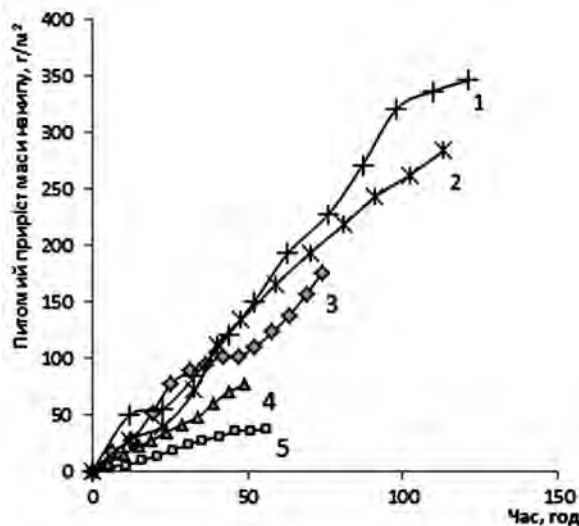


Рис.3. Питомий приріст маси накипу з часом: 1 — режим парового котла без дії УЗ; 2 — режим парового котла під дією УЗ; 3 — режим водогрійного котла без дії УЗ; 4 — режим водогрійного котла під дією УЗ 50%-ї потужності; 5 — режим водогрійного котла під дією УЗ 100%-ї потужності.

Ультразвукове опромінення відбувалося в перехідному режимі кавітації.

Інтегральні показники зростання питомої маси накипу в процесі кипіння протягом всього експерименту за розробленими методиками з постійним підживленням свіжими порціями води мають в основному лінійний характер (рис.3). Нахил кривих характеризує швидкість накипоутворення та досягає максимального значення 3 г/(м²·год) при постійному підживленні водою [6].

Такий результат отриманий завдяки застосуванню методики швидкого утворення осадів; він майже у 10 разів перевищує відомі з літератури експериментальні дані та дані промислового досвіду, згідно з якими інтенсивність кальцієвого накипоутворення для водогрійних котлів складає $0,2-0,5$ г/(м²·год) [8]. Встановлено, що нахил кривої приросту маси накипу в умовах парового котла помітно збільшується (криві 1, 2) порівняно з умовами водогрійного котла (криві 3-5).

Порівняння питомої швидкості осадження накипу показано на рис.4. Швидкість зростання питомої маси накипу в умовах водогрійного котла при УЗ опроміненні з максимальною потужністю $1,72$ Вт (5) та 50 %-ю потужністю $0,86$ Вт (4) була значно меншою — $0,7$ та $1,5$ г/(м²·год). Тобто при УЗ опроміненні з невеликою потужністю в докавітаційному режимі швидкість поверхневого осадження карбонату зменшується зі збільшенням потужності у 2-4 рази порівняно з накипоутворенням без УЗ обробки.

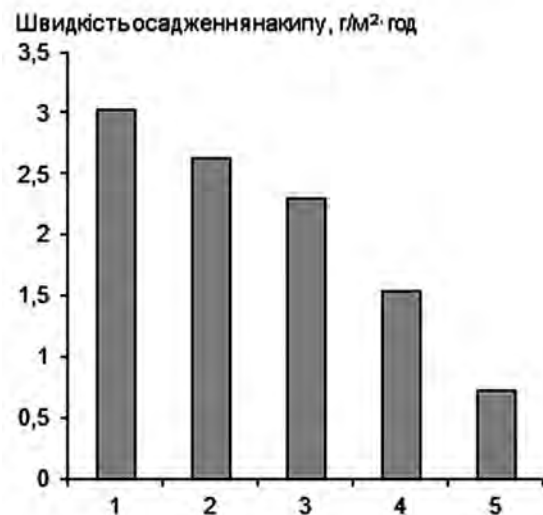


Рис.4. Гістограма співставлення швидкостей осадження накипу: 1 — у режимі парового котла без дії УЗ; 2 — у режимі парового котла під дією УЗ; 3 — у режимі водогрійного котла без дії УЗ; 4 — у режимі водогрійного котла під дією 50 %-ї потужності; 5 — у режимі водогрійного котла під дією УЗ 100 %-ї потужності.

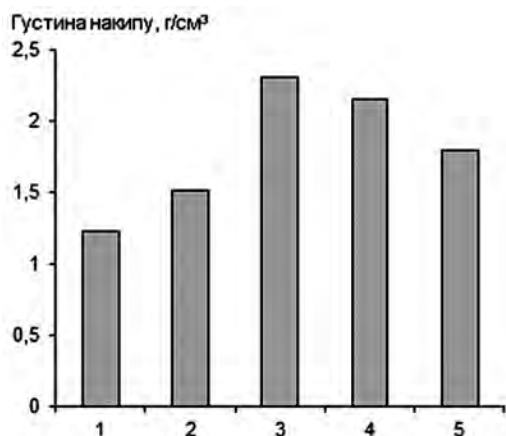


Рис.5. Щільності карбонатних осадів, утворених у різних режимах: 1, 2 – парового котла без дії УЗ та під дією УЗ; 3 – водогрійного котла без дії УЗ; 4, 5 – водогрійного котла під дією УЗ 50 %-ї та 100 %-ї потужності.

Виміряна товщина шару накипу за 50 год випробувань становила в середньому 21,0 мкм при потужності 100 % та 36,0 мкм при 50 %-ї потужності ультразвуку, що узгоджується з даними приросту питомої маси осаду. Порівняння щільності утворених осадів оцінено за такий самий час осадження: 50–60 год.

Гістограма щільності осадів показана на рис.5. Вона пояснює зміну швидкості корозії сталі за цей період, як показано на рис.6, 7.

Поверхня зразків (при обстеженні у мікроскоп) після УЗ обробки при 100 %-ї потужності була чорного кольору з незначними осередками бурої корозії, а при 50 %-ї потужності – з окремими бурими осередками локальної корозії та дуже дрібними розсередженими кристалами кальциту. Через це колір поверхні мав сірий відтінок.

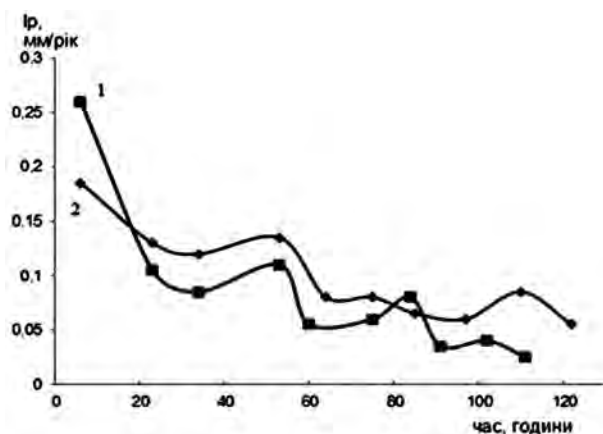


Рис.6. Зміна швидкості корозії сталі 08kp з часом у жорсткій воді в режимі парового котла: 1 – при УЗ опроміненні; 2 – без УЗ опромінення.

Швидкість корозії металевого зразка при накипоутворенні в режимі парового котла (рис.6) за перші 10 год випробувань в умовах УЗ опромінення в перехідному режимі кавітації була дещо вищою (до 0,27 мм/рік), а без УЗ – 0,18 мм/рік. Це можна пояснити збільшенням доставки кисню до відкритої поверхні внаслідок УЗ коливань води, а також меншою щільністю осаду в початковий період випробувань (див. рис.5). Після 20 год випробувань швидкість корозії з УЗ опроміненням зменшується до 0,04 мм/рік за 120 год, а без УЗ опромінення вона становить 0,06 мм/рік. Товщина накипу за 120 год випробувань становила 0,3 мм без УЗ обробки та 0,2 мм з УЗ обробкою води.

Як видно з рис.7, при накипоутворенні в режимі водогрійного котла з УЗ обробкою води в доквітаційному режимі з потужністю 1,72 Вт (100 %) та 0,86 Вт (50 %) показники швидкості корозії на початку утворення накипних шарів знаходяться на рівні 0,10–0,25 мм/рік, тобто в тих самих межах, що й при накипоутворенні в режимі парового котла (див. рис.6). Однак, при 50 %-ї потужності опромінення швидкість корозії проходить через максимум, а після 40 год накипоутворення вона знижується до 0,05 мм/рік, тобто за таких умов захисний шар накипу утворюється швидше порівняно з умовами парового котла.

Такий хід кривих швидкості корозії сталі для різних умов накипоутворення відповідає співвідношенню щільності шарів накипу (див. рис.5) та зміні їх структури, яку визначили за допомогою растрової електронної мікроскопії (SEM). Чим менша щільність осаду, тим вище швидкість корозії.

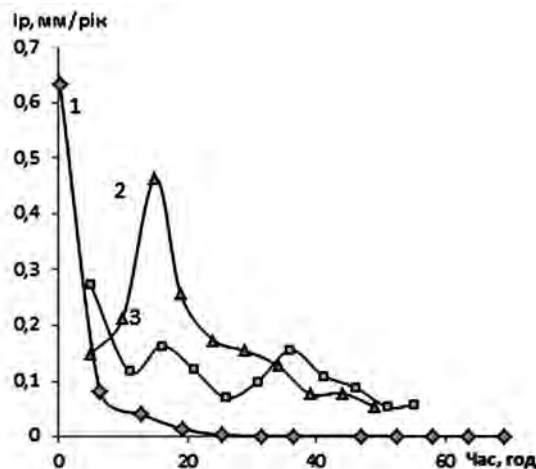


Рис.7. Зміна швидкості корозії з часом у жорсткій воді в режимі водогрійного котла: 1 – без УЗ обробки; 2 – УЗ обробка 100 %-ї потужності; 3 – УЗ обробка 50 %-ї потужності.

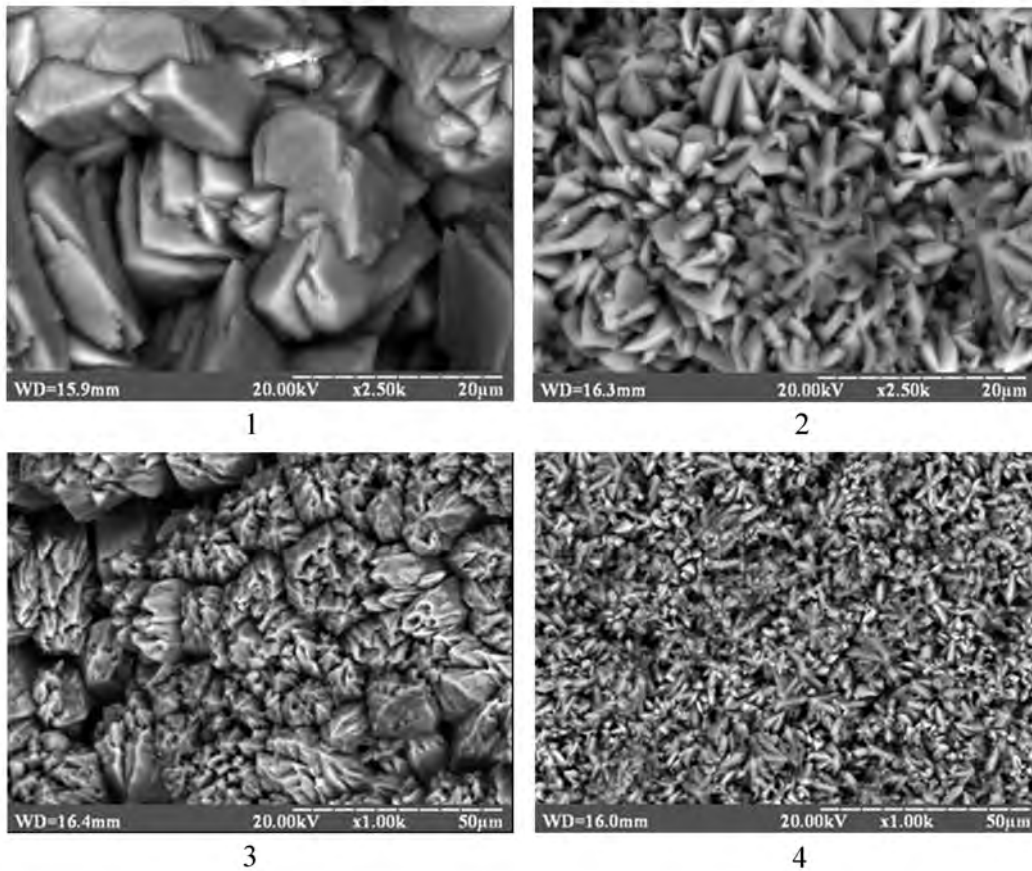


Рис.8. Фото поверхні зразків з осадами накипу, отриманими в режимі водогрійного (1) та парового (2) котла без УЗ обробки (1, 3) та з УЗ обробкою (2, 4) води.

Фото поверхні зразків з накипом, утвореним в умовах водогрійного та парового котлів, наведені на рис.8. Розміри кристалів кальциту в агломератах накипу (умови водогрійного котла без УЗ опромінення) за 120 год досягали 40 мкм та мали тригонально-пірамідальну структуру (рис.8, фото 1).

В умовах теплопередачі від поверхні металу до води без УЗ обробки утворювалися кристали кальциту зірчастої форми з середніми розмірами 15–20 мкм (фото 3), а з УЗ опроміненням (фото 2, 4) — голчастої форми з товщиною 1–2 мкм та довжиною 5–7 мкм (визначено при збільшенні $\times 1000$).

Таким чином, проведені дослідження з визначення параметрів УЗ опромінення при утворенні накипних шарів у процесі теплопередачі показали, що при УЗ опроміненні води з частотою 28 кГц та невеликою потужністю 1,72–26 Вт у доквітаційному режимі утворюються осадки накипу з високими захисними властивостями. Як було визначено за методикою дослідження в режимі водогрійного котла, збільшення потужності УЗ опромінення від 0,8 до

1,7 Вт приводить до утворення осадків накипу меншої товщини та більшої щільності за короткий проміжок часу.

Висновки

Досліджено швидкість нарощення питомої маси накипу у воді підвищеної жорсткості в умовах, наближених до умов кипіння у водогрійному та паровому котлах при ультразвуковій обробці води у доквітаційному та перехідному режимах та без неї. Встановлені функціональні залежності нарощення питомої маси накипу.

Встановлено, що в досліджених умовах ультразвук не підвищує швидкість поверхневого осадження накипу, зменшує товщину накипу, форму та розміри кристалів кальциту, утворюючи мікрошар з захисними властивостями.

Оцінено структуру шарів накипу методом растрової електронної спектроскопії та їх протикорозійні властивості методом поляризаційного опору в залежності від потужності

ультразвуку. Встановлено, що в умовах УЗ обробки досягається швидкість корозії 0,02–0,03 мм/рік за короткий термін накипутворення 50–60 год.

Список літератури

1. Невструева Е.И., Романовский И.М., Сергеева К.Я. О влиянии ультразвука на процесс накипеобразования // Инж.-физ. журн. – 1996. – Т. 24, № 1. – С. 68–72.
2. Николаевский Н.Н. Ультразвуковой метод предотвращения накипеобразования // Новости теплоснабжения. – 2002. – Т. 26, № 10. – С. 44–45. – <http://www.nts.ru>.
3. Waleed N. Al Nasser, Kate Pitt, Michael J. Hounslow, Agba D. Salman. Monitoring of aggregation and scaling of calcium carbonate in the presence of ultrasound irradiation using focused beam reflectance measurement // Powder Technology. – 2013. – № 238. – P. 151–160.
4. Xiaoli Li, Jianguo Zhang, Daoyong Yang. Determination of Antiscaling Efficiency and Dissolution Capacity for Calcium Carbonate with Ultrasonic Irradiation // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2012. – Vol. 51. – P. 9266–9274. – dx.doi.org/10.1021/ie300575v
5. Пагер С., Герасименко Ю. Інгібіторна дія накипу, що формується в ультразвуковому полі на теплообмінній поверхні // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец. вип. Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів. – 2012. – Т. 1, № 9. – С. 272–278.
6. Белоусова Н.А., Герасименко Ю.С., Редько Р.М., Вичкань И.Ю. Моделирование роста и оценка противокоррозионных свойств накипи // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2016. – № 2. – С. 37–43.
7. Панфилъ П.А., Андреев А.Г. Ультразвуковая технология предотвращения образования накипи // Новости теплоснабжения. – 2001. – Т. 7, № 11. – С. 43–45.
8. Балабан-Ирменин Ю.В., Богловский А.В., Васина Л.Г., Рубашов А.М. Закономерности накипеобразования в водогрейном оборудовании систем теплоснабжения (Обзор) // Энергосбережение и водоподготовка. – 2004. – № 3. – С. 10–16.

Надійшла до редакції 24.07.17

Белоусова Н.А., канд. техн. наук,
Герасименко Ю.С., докт. техн. наук, проф.,
Редько Р.М., Яцишина Н.Ю.

*НТУУ «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского», Киев
 просп. Победы, 37, корп. 4, 03056 Киев, Украина, e-mail: n.bilousova@kpi.ua*

Влияние ультразвука на накипеобразование и противокоррозионную защиту теплообменной поверхности

Исследованы процессы накипеобразования и коррозии на поверхности теплообмена с применением ультразвука частотой 26,5 кГц невысокой мощности в докавитационном и переходном режимах и без них. Установлены функциональные зависимости нарастания удельной массы накипи и скорости коррозии стали в зависимости от режимов УЗ-облучения. Исследованы морфология и структура сформированных накипных слоев методом растровой электронной микроскопии. Установлено, что ультразвуковая обработка невысокой интенсивности способствует образованию и поддержанию фазового микрослоя с противокоррозионными свойствами, который практически не снижает теплообмен между поверхностью металла и теплоносителем. *Библ. 8, рис. 8.*

Ключевые слова: ультразвук, накипеобразование, скорость коррозии.

Bilousova N.A., Candidate of Technical Sciences,
Herasymenko Yu.S., Doctor of Technical Sciences, Professor,
Red'ko R.M., **Yatsishina N.Yu.**

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kiev
 37, build. 4, Peremohy Ave., 03056 Kiev, Ukraine, e-mail: n.bilousova@kpi.ua

Effect of Ultrasound on Scale Formation and Corrosion Protection of the Heat Exchange Surface

The processes of scale formation and corrosion on the surface of heat exchange using ultrasound with a frequency of 26.5 kHz of low power in the provisional and transient modes and without it were studied. The functional dependences of the build-up of the specific mass of the scale and the corrosion rate are established, depending on the ultrasonic irradiation regimes. The morphology and structure of the scaled layers formed by the scanning electron microscopy method are studied. It has been established that ultrasonic treatment of low intensity promotes the formation and maintenance of a phase microlayer with anticorrosion properties, which practically does not reduce the heat exchange between the metal surface and the coolant. *Bibl. 8, Fig. 8.*

Key words: ultrasound, scale formation, corrosion rate.

References

1. Nevstrueva E.I., Romanovskij I.M., Sergeeva K.Ja. [On the influence of ultrasound on the process of scale formation], *Inzhenerno-fizicheskij zhurnal*, 1996, 24 (1), pp. 68–72. (Rus.)
2. Nikolaevskij N.N. [Ultrasonic method for preventing scale formation], *Novosti teplosnabzhenija*, 2002, 26 (10), pp. 44–45. — <http://www.nts.ru>. (Rus.)
3. Waleed N. Al Nasser, Kate Pitt, Michael J. Hounslow, Agba D. Salman. Monitoring of aggregation and scaling of calcium carbonate in the presence of ultrasound irradiation using focused beam reflectance measurement, *Powder Technology*, 2013, (238), pp. 151–160.
4. Xiaoli Li, Jianguo Zhang, Daoyong Yang. Determination of Antiscalting Efficiency and Dissolution Capacity for Calcium Carbonate with Ultrasonic Irradiation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51, pp. 9266–9274. — [dx.doi.org/10.1021/ie300575v](https://doi.org/10.1021/ie300575v)
5. Pager S., Gerasymenko Ju. [Inhibiting effect of scale formed in the ultrasonic field on heat transfer surfaces], *Fiziko-himichna mehanika materialiv, Spec. vip., Problemy korozii i protikorozijnogo zahistu materialiv*, 2012, 1 (9), pp. 272–278. (Ukr.)
6. Belousova N.A., Gerasimenko Ju.S., Red'ko R.M., Vichkan' I.Ju. [Modeling of growth and evaluation of anticorrosive properties of scale], *Jenergotekhnologii i resursoberezenie [Energy Technologies and Resource Saving]*, 2016, (2), pp. 37–43. (Rus.)
7. Panfil' P.A., Andreev A.G. Ultrasonic technology to prevent scale formation, *Novosti Teplosnabzhenija*, 2001, 7 (11), pp. 43–45. (Rus.)
8. Balaban-Irmenin Ju.V., Boglovskij A.V., Vasina L.G., Rubashov A.M., [Regularities of scale formation in water-heating equipment of heat supply systems (Review)], *Jenergosberezenie i vodopodgotovka*, 2004, (3), pp. 10–16. (Rus.)

Received July 24, 2017