

## ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКУ НА ПРОТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КАРБОНАТНОГО НАКИПУ ЗА ЙОГО ТЕРМІЧНОГО УТВОРЕННЯ

*Ю. С. ГЕРАСИМЕНКО, С. М. ВАСИЛЬЄВА, А. А. НОВОСАД*

*Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського"*

Досліджено термічне формування карбонатного накипу на поверхні сталі та вплив ультразвуку на його структуру за допомогою двох різних підходів до введення ультразвукової енергії в зону накипоутворення: крізь воду та крізь метал. Встановлено, що передавання ультразвукової енергії крізь метал дає змогу формувати захисний шар накипу з ліпшими блокувальними властивостями. Накип на сталевій поверхні, утворений в режимі парового котла з одночасною обробкою ультразвуком упродовж 50 h, є суцільним, мікрористалічним та дуже щільним. Розміри кристалів не перевищують 2...3  $\mu\text{m}$ , щільність шару – 2,55  $\text{g/cm}^3$ , що наближається до щільності кальциту – 2,71  $\text{g/cm}^3$ , тоді як без ультразвуку вона становить 1,7  $\text{g/cm}^3$  з розмірами кристалів 30...40  $\mu\text{m}$ . Показано, що для такого шару швидкість корозії сталі не перевищує нормативне значення 0,05 mm/year, а теплопередача від металу до води практично не порушується внаслідок високої щільності та малої товщини накипу.

**Ключові слова:** *накип, інтенсивність накипоутворення, ультразвук, швидкість корозії.*

Термічне утворення накипу на поверхні металу відбувається у воді за високої температури та наявності солей твердості. За нагрівання води вище 65°C бікарбонат-карбонатна рівновага зміщується і карбонат кальцію осаджується на поверхні металу. Шар накипу, незважаючи на його протикорозійні властивості, негативно впливає на роботу теплообмінного обладнання, суттєво зменшує теплопередачу, знижує пропускну здатність трубопроводів. Для боротьби з ним використовують як хімічні (кислотна промивка, застосування антискалантів), так і фізичні методи: магнетна, електромагнетна та ультразвукова обробки накипу. Найчастіше застосовують ультразвук (УЗ) [1–3]. Відома низка апаратів ультразвукового запобігання та усунення накипу: АКУСТИК-Т2, УЗГ-44, ЗЕВСОНІК, УПА-2М [4]. Споживана потужність апаратів коливається від 300 (АКУСТИК) до 25 W (УПА), резонансна частота – в межах 18...22 kHz, для апарата УЗГ-44 – 44,4 kHz. Вони складаються з генератора і випромінювачів, які передають ультразвукову енергію в зону утворення накипу. Випромінювачі в основному магнетострикційного типу, в апараті УЗГ-44 – п'єзокерамічний. Здебільшого їх наварюють на елементи теплообмінного обладнання зі зовнішньої сторони і ультразвук поширюється по всьому обладнанні крізь метал. Інколи, наприклад, для захисту від накипу пластинчастих теплообмінників, вільні кінці випромінювачів через спеціальні фланці вводять у водне середовище і тоді ультразвук поширюється по обладнанню крізь воду. Обидва підходи для введення ультразвукової енергії в зону накипоутворення є правомірними, але механізм впливу УЗ на накипоутворення чи руйнування утвореного накипу недостатньо розкритий. Не зрозуміло, як ультразвук впливає на структуру шару накипу і чи можна отримати

накип з наперед заданими властивостями, наприклад, з тонким суцільним шаром з хорошою теплопровідністю і протикорозійною здатністю.

Раніше досліджено [5] вплив УЗ, введеного крізь воду, на формування карбонатних осадів за катодної поляризації металеві поверхні. Мета цієї роботи – дослідити термічне утворення накипу під дією ультразвуку за різних шляхів введення акустичної енергії (крізь воду і метал) та отримати результати, які б дали можливість розкрити механізм впливу УЗ на накипоутворення.

**Методика експерименту.** Термічне накипоутворення здійснювали на сталевих стрічках, крізь які для виділення джоулевого тепла пропускали змінний струм великої сили. Установа для дослідження впливу ультразвуку на термічне накипоутворення за введення УЗ енергії крізь воду (установа 1) – це ультразвукова ванна ємністю 1 л, виготовлена з тонкої нержавкої сталі та заповнена водою. П'єзокерамічний випромінювач ланжевенівського типу та ультразвуковий генератор розташовані під дном ванни. Підведена електрична потужність до випромінювача становила 85 W за частоти 48 kHz. У кришку ванни, зробленої з фторопласту, вмонтовано чотири мідні пробки, які затискали кінці двох пар сталевих стрічок для осадження накипу. З одного боку стрічки з'єднували з низьковольтним трансформатором, а з другого вони з'єднані між собою струмопровідною перетиною. В кришку також вмонтовано дефлегматор, який виконував роль зворотного холодильника, та крапельницю для безперервного підживлення водою (одна крапля в секунду). Для дослідів використовували тверду воду: загальна твердість 20,2 mmol/l, лужність 2,3 mmol/l, вміст хлоридів 140,9 mg/l, вміст сульфатів 30,7 mg/l, загальний солевміст 1130 mg/l.

Сталеві стрічки виготовляли зі сталі 08 КП товщиною 0,2, шириною 4 та довжиною 220 mm (200 mm робочої зони) зі загальною площею поверхні двох стрічок 32 cm<sup>2</sup>, поверхню зачищали наждаковим папером Р600. Електричний опір такої стрічки становить 0,03...0,04 Ω. Струм крізь стрічки від трансформатора становить 40 А, спад напруги на двох стрічках 3,0...3,2 V, середня потужність нагрівання води 123 W, або 3,8 W/cm<sup>2</sup> поверхні накипоутворення. Вода навколо стрічок закипає і накипоутворення відбувається в режимі парового котла.

Установа для дослідження впливу УЗ на термічне накипоутворення за введення ультразвукової енергії крізь метал (установа 2) представляла собою скляну ємність об'ємом 0,5 л, заповнену твердою водою. П'єзокерамічний випромінювач, який живився від УЗ генератора, з ультразвуковим хвилеводом розташовано на пластмасовій кришці ємності. Використовували такі ж підведену електричну потужність та резонансну частоту, як і для першої установи. До хвилеводу, зануреного у воду, пригвинчено диск зі сталі 20 товщиною 2,8 та діаметром 32 mm. Загальна площа робочої зони диска становила 12,2 cm<sup>2</sup>. В окремих дослідах диск розрізали навпіл і припаювали провідники для можливості періодичних вимірювань швидкості корозії методом поляризаційного опору. Скляну ємність помістили в металевий резервуар з проточною водою, яку нагрівали до кипіння за допомогою ніхромової спіралі. Струм крізь спіраль становив 29 А за напруги 3 V, потужність – 87 W, або 7,1 W/cm<sup>2</sup> поверхні накипоутворення. Температура води в скляній ємності не досягала 100°C. Таким чином, накипоутворення на диску відбувалося в режимі водоградійного котла. Обидві ємності підживлювались водою за допомогою крапельниць, вмонтованих у кришки.

Паралельно використовували ще дві аналогічні установи (1' та 2'), але без ультразвукових генераторів і випромінювачів.

Періодично через 8...11 h накипоутворення установи вимикали. В установках 1 та 1' відключали трансформатори і після охолодження води до 70°C замість струмопровідних перетинок підключали корозиметр Р5126 для визначення швидкості корозії стрічок з накипом двоелектродним методом поляризаційного опору.

ру. Корозиметр P5126 дає змогу “відділити” поляризаційний опір металу, який характеризує швидкість корозії, від омичного опору накипу. Швидкість корозії на різних дисках в установках 2 та 2' вимірювали у тих же скляних ємностях з твердою водою після її охолодження до 70°C за допомогою корозиметра P5126. Виміряні значення швидкості корозії відносили до всієї геометричної поверхні металу. Загальна тривалість досліджень на установках за введення УЗ енергії крізь воду становила 112...122 h, а крізь метал – 50 та 128 h.

Стрічки та диски після утворення накипу промивали дистильованою водою, сушили у потоці теплого повітря і оцінювали ефект накипоутворення. Зміну товщини стрічок та дисків з накипом вимірювали мікрометром, а приріст маси накипу оцінювали на електронних терезах з точністю 0,0001 g. Інтенсивність накипоутворення визначали за зміною товщини шару та питомої маси накипу (швидкість накипоутворення), розраховуючи тангенс кута нахилу залежності товщини  $k_h$  та питомої маси накипу  $k_m$  від часу його утворення  $\tau$ , відповідно. Щільність накипу  $\rho$  визначали як відношення інтенсивності накипоутворення за масою  $k_m$  до інтенсивності утворення накипу за товщиною  $k_h$ , або як відношення питомої маси накипу  $m$  до товщини  $h$ . Виміряні параметри накипоутворення та розраховані результати щільності накипу подані в таблиці.

#### Експериментальні параметри накипоутворення на поверхні сталі та розрахункова щільність накипу

Поверхня металу / спосіб осадження накипу	$\tau$ , h	$h$ , cm	$k_h$ , cm/h	$m$ , g/cm <sup>2</sup>	$k_m$ , g/(cm <sup>2</sup> ·h)	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>
Стрічка / під струмом	122	0,012	$1,19 \cdot 10^{-4}$	0,027	$2,72 \cdot 10^{-4}$	2,25
Стрічка / під струмом з УЗ	112	0,01	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,024	$2,3 \cdot 10^{-4}$	2,40
Диск / з нагрітої води	128	0,0085	$0,687 \cdot 10^{-4}$	0,0122	$0,96 \cdot 10^{-4}$	1,74
Диск / з нагрітої води з УЗ	50	0,001	$0,334 \cdot 10^{-4}$	0,0039	$0,85 \cdot 10^{-4}$	2,55

Аналізували структуру та морфологію утворених шарів накипу за допомогою растрового електронного мікроскопа Hitachi tabletop microscope tm 3000.

**Результати та їх обговорення. Введення ультразвукової енергії крізь воду.** Залежності товщини накипу від часу його утворення на сталевих стрічках наведені на рис. 1a. Як бачимо, вони мають лінійний характер, виходять з початку координат і відрізняються кутом нахилу. Тангенс кута нахилу характеризує інтенсивність накипоутворення за товщиною  $k_h$ . В умовах роботи установки 1' без УЗ (крива 1) інтенсивність  $k_h$  становить  $1,19 \cdot 10^{-4}$  cm/h. Під дією УЗ в установці 1 (крива 2) інтенсивність зменшується до  $0,98 \cdot 10^{-4}$  cm/h.

Аналогічну дію УЗ можна відмітити і на залежності зміни питомої маси накипу з часом (рис. 1b). Тут інтенсивність накипоутворення за масою  $k_m$  становить  $2,72 \cdot 10^{-4}$  g/(cm<sup>2</sup>·h) і зменшується під дією УЗ до  $2,35 \cdot 10^{-4}$  g/(cm<sup>2</sup>·h).

Порівнюючи накипоутворення на стрічках зі струмом (режим парового котла) і на вільних стрічках без струму за нагрівання води на водяній бані (режим водогрійного котла) [6], виявили, що інтенсивність  $k_m$  у другому випадку менша і становить  $2,5 \cdot 10^{-4}$  g/(cm<sup>2</sup>·h). Змінюється структура накипу (рис. 2).

Як показано раніше [6], найбільші кристали кальциту кубічної форми розміром 30...40  $\mu$ m кристалізуються на вільних стрічках за нагрівання на водяній бані (рис. 2a) та укладаються з невисокою щільністю. Змінний струм нагріву (50 Hz) дещо збільшує інтенсивність накипоутворення (на 16%) та змінює мор-

фологію осаду. Карбонат кальцію кристалізується переважно у вигляді кристалів арагоніту досить крупних розмірів – 10...15  $\mu\text{m}$  (рис. 2b).

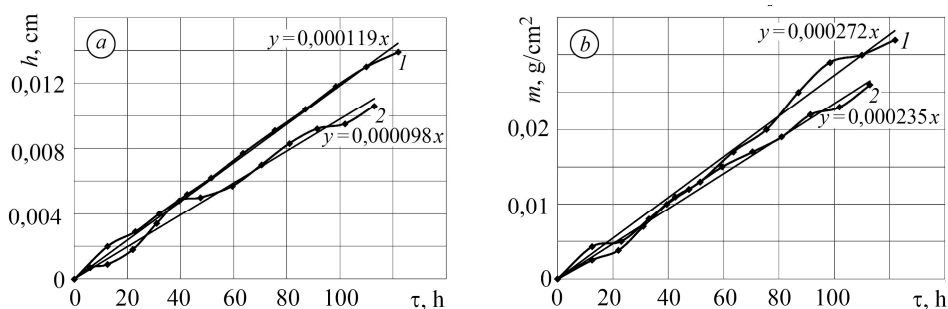


Рис. 1. Зміна товщини (a) та питомої маси накипу (b) з часом на сталевих стрічках зі струмом нагріву (режим парового котла): 1 – без УЗ; 2 – з УЗ.

Fig. 1. Time dependences of thickness (a) and the specific mass (b) of the scale layer on steel strips under heating current (a steam boiler mode): 1 – without ultrasound; 2 – with ultrasound.

Накипоутворення за передавання УЗ енергії крізь воду відбувається за постійного інтенсивного зародження центрів кристалізації під дією кавітації. Утворені кристали не встигають вирости до значних розмірів, оскільки на їх місці виникають все нові центри. Під дією УЗ за нагріву стрічок електричним струмом змінюється як морфологія, так і розміри кристалів. Їх форма стає голчастою, розміри не перевищують 5...10  $\mu\text{m}$  з досить щільним укладенням (рис. 2c).

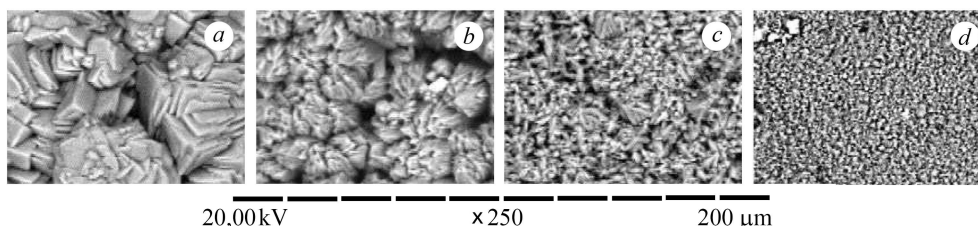


Рис. 2. Мікрофотографії шарів накипу, утвореного на сталевих стрічках та диску за різних режимів: a – вільні стрічки (режим водогрійного котла) [6]; b – стрічки зі струмом (режим парового котла); c – стрічки зі струмом (режим парового котла з УЗ опроміненням); d – сталевий диск за передавання УЗ енергії крізь метал.

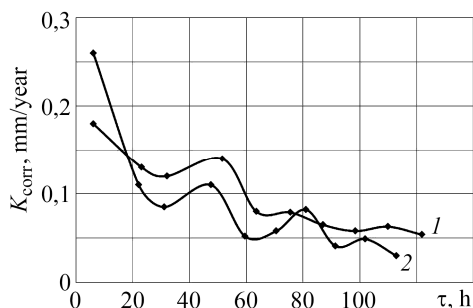
Fig. 2. Microphotographs of the scale layers formed on steel strips and disk: a – intact strips (water boiler mode) [6]; b – strips with current (steam boiler mode); c – strips with current (steam boiler mode with ultrasound irradiation); d – steel disk with ultrasonic energy transmitted through the metal.

Залежності швидкості корозії  $K_{\text{сорт}}$  сталевих стрічок з накипом від часу накипоутворення (рис. 3) фактично характеризують зміну блокування проникнення кисню крізь шар накипу під час його росту. На початковому етапі до 18 h накипоутворення швидкість корозії з УЗ опроміненням вища внаслідок інтенсифікації ультразвуком доставки кисню до корозійної поверхні, що знижує блокувальні властивості накипу. Після 18 h швидкість корозії з УЗ і без знижується впродовж усього дослідження (120 h). Це свідчить про зростання з часом блокувальних властивостей шарів накипу. Характерною особливістю кривих є загасаючі коливання швидкості корозії з часом утворення накипу, що вказує на динаміку кристалізаційних процесів: паралельно з ростом нових кристалів відбувається відкол старих бульбашками пари киплячої води, що тимчасово зменшує блокувальні властиво-

сті накипу. Після повного заростання поверхні швидкості корозії досягають нормативного значення для теплообмінного обладнання – 0,05 mm/year через 120 h, а під дією УЗ – вдвічі швидше – за 60 h.

Рис. 3. Залежність швидкості корозії сталеві стрічки з накипом від часу накопуютворення: 1 – без УЗ; 2 – з УЗ опроміненням.

Fig. 3. Dependence of the corrosion rate of the steel strip covered with scale on the time of scale formation: 1 – without ultrasound irradiation; 2 – with ultrasound irradiation.



**Введення ультразвукової енергії крізь метал.** За передавання УЗ енергії крізь метал, як і для стрічок (див. рис. 1), залежності зміни товщини накипу з часом на сталевих дисках мають лінійний характер як без УЗ, так і з ним (рис. 4a). Інтенсивність накопуютворення за товщиною  $k_h$  становить  $0,687 \cdot 10^{-4}$  cm/h без УЗ і  $0,217 \cdot 10^{-4}$  cm/h з УЗ. Як бачимо, за передавання УЗ енергії крізь метал інтенсивність  $k_h$  зменшується втричі, тоді як крізь воду – тільки в 1,21 рази. Криві 1 і 2 на рис. 4b показують зміну з часом питомої маси накипу без УЗ та під його дією. Інтенсивності накопуютворення за масою  $k_m$  відповідно становлять  $0,96 \cdot 10^{-4}$  і  $0,85 \cdot 10^{-4}$  g/(cm<sup>2</sup>·h).

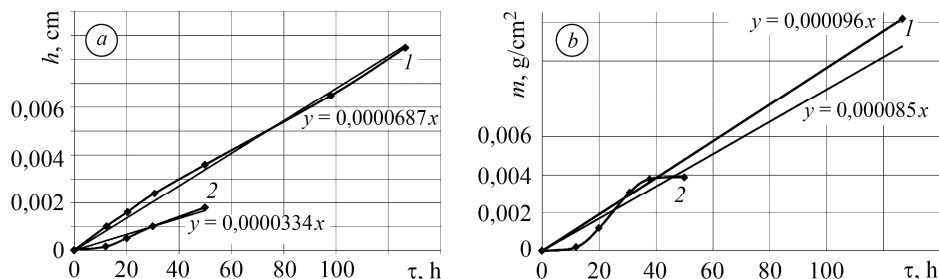


Рис. 4. Зміна товщини (a) та питомої маси накипу (b) з часом на металевих дисках за передавання УЗ енергії крізь метал: 1 – без дії УЗ; 2 – під дією УЗ.

Fig. 4. Time dependences of thickness (a) and the specific mass (b) of the scale layer on metal disks with ultrasonic energy transmitted through the metal: 1 – without the action of ultrasound; 2 – under the action of ultrasound.

Таким чином, ультразвук за передавання енергії крізь метал суттєвіше впливає на накопуютворення: за товщиною зменшує майже в 3,17 рази, за масою – в 1,13 рази. Пояснити таку дію УЗ можна, залучивши фізичні уявлення про кінетику кристалізації. Ультразвукова хвиля на межі поділу фаз призводить до неоднорідної деформації і диспергування зростаючих кристалів на вершинах накипних утворень [7]. Дисперговані часточки переходять в об'єм рідини, а шар накипу з часом стає щільнішим. За сталої дії ультразвуку отримані шари накипу є досить тонкими і суцільними, вони захищають метал від корозії та практично не впливають на теплообмін поверхонь.

Як і на стрічках на першому етапі утворення накипу (рис. 3), швидкість корозії сталевих дисках з накипом під дією УЗ завдяки інтенсифікації доставки кисню суттєво вища, ніж без УЗ (рис. 5). Після 50 h дії ультразвуку швидкість коро-

зії різко знижується внаслідок утворення суцільного дрібнокристалічного шару накипу з хорошими блокувальними властивостями. Як бачимо (див. рис. 2d), розміри кристалів набагато менші, ніж отримані на стрічках з УЗ опроміненням. Як видно з таблиці, щільність накипу також дуже висока –  $2,55 \text{ g/cm}^3$  і наближається до щільності кальциту –  $2,71 \text{ g/cm}^3$ . Вона досягається через 50 h накипоутворення, що пояснює різке зниження швидкості корозії саме після цього періоду.

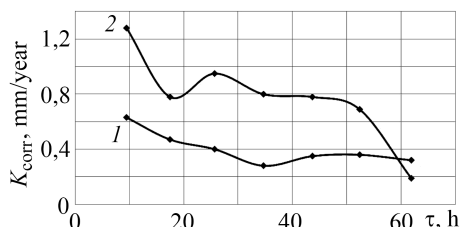


Рис. 5. Залежність швидкості корозії сталевого диска від часу накипоутворення: 1 – без УЗ; 2 – під дією УЗ.

Fig. 5. Dependence of the corrosion rate of the steel disk on the time of scale formation: 1 – without ultrasound; 2 – under the action of ultrasound.

## ВИСНОВКИ

Нагрівання сталеві стрічки у твердій воді змінним струмом частотою 50 Hz підвищує інтенсивність накипоутворення за масою з  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{h)}$  (нагрів без струму) до  $2,72 \cdot 10^{-4} \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{h)}$ , а також призводить до зміни структури накипу: від кристалів кальциту кубічної форми з розмірами 30...40  $\mu\text{m}$  до кристалів арагоніту з розмірами 10...15  $\mu\text{m}$ . Ультразвук з підведеною електричною потужністю до випромінювача 85 W і частотою 48 kHz, діючи крізь воду в умовах нагріву металу змінним струмом, зменшує інтенсивність накипоутворення за товщиною від  $1,19 \cdot 10^{-4}$  до  $0,98 \cdot 10^{-4} \text{ cm/h}$ , за масою – від  $2,72 \cdot 10^{-4}$  до  $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{h)}$ . Під дією УЗ змінюється як структура, так і розміри кристалів. Форма кристалів арагоніту змінюється до голчастій з розмірами 10...15  $\mu\text{m}$  та досить щільним укладенням.

Швидкість корозії сталі з шарами накипу у воді за вільного доступу кисню при температурі  $70^\circ\text{C}$  знижується до нормативного значення – 0,05 mm/year для теплообмінного обладнання за 120 h накипоутворення. За передавання УЗ енергії крізь воду нормативне значення корозії досягається вдвічі швидше – за 60 h. За передавання УЗ енергії до зони росту накипу крізь метал інтенсивність накипоутворення зменшується: за товщиною – від  $0,687 \cdot 10^{-4}$  до  $0,217 \cdot 10^{-4} \text{ cm/h}$ , за масою – від  $0,96 \cdot 10^{-4}$  до  $0,85 \cdot 10^{-4} \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{h)}$ . Щільність накипу, розрахована як відношення інтенсивності за масою до інтенсивності за товщиною, становить  $1,74 \text{ g/cm}^3$  на сталі в нагрітій воді та  $2,25 \dots 2,40 \text{ g/cm}^3$  – на сталі з нагрівом змінним струмом без та з УЗ. Найбільша щільність накипу ( $2,55 \text{ g/cm}^3$ ) досягається на сталі в нагрітій воді за передавання УЗ енергії крізь метал, що наближається до щільності кальциту –  $2,71 \text{ g/cm}^3$ .

Шар накипу на сталі, за якого швидкість корозії не перевищує нормативну і теплообмін практично не погіршується, можна отримати у нагрітій воді під дією ультразвуку відповідної потужності за передавання УЗ енергії не крізь воду, а крізь метал.

**РЕЗЮМЕ.** Исследованы процессы термического формирования карбонатной накипи на поверхности стали и влияние ультразвука на ее структуру с помощью двух разных подходов к введению ультразвуковой энергии в зону накипеобразования: сквозь воду и сквозь металл. Установлено, что передача ультразвуковой энергии сквозь металл позволяет формировать защитный слой накипи с лучшими блокирующими свойствами. Слой накипи на стальной поверхности, образованный в режиме парового котла с одновременной обработкой ультразвуком в течение 50 h, является сплошным, микрокристаллическим и очень плотным. Размеры кристаллов не превышают 2...3  $\mu\text{m}$ , плотность слоя –  $2,55 \text{ g/cm}^3$  и приближается к плотности кальцита –  $2,71 \text{ g/cm}^3$ , тогда как без ультразвука она состав-

ляет  $1,7 \text{ g/cm}^3$  с размерами кристаллов  $30 \dots 40 \text{ }\mu\text{m}$ . Показано, что для такого слоя скорость коррозии стали не превышает нормативное значение  $0,05 \text{ mm/year}$ , а теплопередача от металла к воде практически не нарушается вследствие высокой плотности и малой толщины накипи.

*SUMMARY.* The processes of thermal formation of carbonate scale on the steel surface and the influence of ultrasound on the scale structure was investigated using two different approaches to the introduction of ultrasonic energy into the scaling zone: through water and through the metal. It was established that transfer of ultrasonic energy through the metal enabled formation of a protective scale layer with better blocking properties. The scale layer on the steel surface formed under a steam boiler mode and concurrent ultrasound exposure within 50 h was continuous, microcrystalline and very dense. The crystal sizes did not exceed  $2 \dots 3 \text{ }\mu\text{m}$ , the layer density reached  $2.55 \text{ g/cm}^3$ , which was close to the density of mineral calcite –  $2.71 \text{ g/cm}^3$ , whereas without ultrasound the density was  $1.7 \text{ g/cm}^3$  with crystals dimensions of  $30 \dots 40 \text{ }\mu\text{m}$ . It was shown that for such a layer the corrosion rate of steel did not exceed the normative rate of  $0.05 \text{ mm/year}$ , and heat transfer from the metal to water was practically not impaired owing to the high density and low thickness of the scale layer.

1. Савчук Л. В. Дослідження впливу ультразвуку на показники якості води в оборотних системах охолодження // Технічна теплофізика. – 2009. – № 23. – С. 49–52.
2. Герасименко Ю. С., Пагер С. М. Інгібіторна дія накипу, що формується в ультразвуковому полі на теплообмінній поверхні // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – Спец. вип. № 9. – С. 272–278.
3. Невструева Е. И., Романовский И. М., Сергеева К. Я. О влиянии ультразвука на процесс накипобразования // Инж.-физ. журн. – 1996. – **24**, № 1. – С. 68–72.
4. Панфилю П. А., Андреев А. Г. Ультразвуковая технология предотвращения образования накипи // Новости теплоснабжения. – 2001. – **7**, № 11. – С. 43–45.
5. Васильева С., Герасименко Ю. Вплив ультразвуку на формування карбонатних осадків при катодній поляризації // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – Спец. вип. № 10. – С. 465–472.
6. Герасименко Ю., Білоусова Н., Редько Р. Накип, його протикорозійні властивості та регулювання утворення // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – Спец. вип. № 11. – С. 134–138.
7. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1987. – 506 с.

Одержано 12.06.2018