

## ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ РОБОТИ ПЛАСТИНЧАТИХ ТЕПЛООБМІННИКІВ ЗА ВИКОРИСТАННЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ВІБРАЦІЇ

Г. С. ВАСИЛЬЄВ, Ю. С. ГЕРАСИМЕНКО

Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

Досліджено вплив ультразвукової вібрації на локальну корозію та осадження карбонатних осадів на поверхні сталі AISI 304 за теплообміну. Показано, що за ультразвукової вібрації з частотою 27 kHz і потужністю 9 W вдається зсунути потенціал активації на 0,22 V в анодний бік до 0,42 V/SCIE. Запропоновано механізм репасації пітингів під дією ультразвукової вібрації, що полягає у вилученні продуктів корозії над зонами пітингу через погіршення їх адгезії до віброуючої поверхні. Встановлено, що прикладання ультразвукової вібрації до поверхні із шаром карбонатного осаду дає змогу підвищити коефіцієнт теплопередачі у 3,8 рази, а за ультразвуку потужністю 190 W вдається попередити осадження накипу на чистій поверхні теплообміну.

**Ключові слова:** *нержавна сталь, пітингова корозія, ультразвук, пластинчатий теплообмінник.*

The influence of ultrasonic vibration on local corrosion and carbonate scaling on the surface of AISI 304 stainless steel in heat exchanging conditions is investigated. It is shown that the application of ultrasonic vibration of 27 kHz frequency and 9 W power causes the shift of activation potential on 0.22 V to the anodic side from 0.20 to 0.42 V/SCIE. The mechanism of pitting repassivation under the influence of ultrasonic vibration is proposed. It consists in corrosion products removal over the pit regions due to their adhesion reduction to the vibrated surface. It is established, that the application of ultrasonic vibration to the scaled surface allows us to increase the heat transfer coefficient in 3.8 times. The application of ultrasound with the power of 190 W allows us to prevent any scale deposition on the clean heat exchange surface.

**Keywords:** *stainless steel, pitting corrosion, ultrasound, plate heat-exchanger.*

**Вступ.** Теплообмінне обладнання є складовою систем гарячого водопостачання та опалення в комунальному господарстві. Завдяки низці переваг останнім часом поширені теплообмінники з пластинами із легованих марок сталей (AISI 304, AISI 316). Одним із недоліків таких теплообмінників є підвищена чутливість до локальних видів корозії, що часом скорочує термін експлуатації до одного року за планових 20 і більше років. Іншою проблемою є осідання солей твердості на поверхнях теплообміну під час нагрівання вод природного походження. Накип знижує теплову ефективність теплообмінних апаратів, а для тонких каналів пластинчатих теплообмінників накопуютвення призводить до швидкого їх закриття і зниження тиску.

Останнім часом набув розвитку ультразвуковий метод захисту легованих сталей від пітингової корозії. Він базується на репасації метастабільних пітингів за руйнування продуктів корозії, які утворюються над зоною пітингу. Раніше показано, що за ультразвуку кавітаційні бульбашки руйнують шар продуктів корозії і пітинги репасивуються [1–3]. Подібні ефекти спостерігаємо і за вібрації поверхні сталі, коли ультразвук передається не через рідину, а через метал [4, 5].

Мета роботи – визначити вплив ультразвукової вібрації сталі AISI 304 на її протикорозійну стійкість та накипоутворення.

**Матеріали та методи досліджень.** Електрохімічні дослідження здійснювали у триелектродній комірці. Робочий електрод – пластина зі сталі AISI 304 завтовшки 0,5 mm. Площа робочої ділянки поверхні 1 cm<sup>2</sup>, решту поверхні ізолювали. Як допоміжний електрод використали платину, як електрод порівняння – хлорид-срібний (SCIE). Досліджували в розчині 3,5% NaCl за стандартної температури.

Для вивчення впливу ультразвуку до торця робочого електрода притискали ультразвуковий випромінювач. Схему установки детальніше описано раніше [4, 5]. Випромінювач підключали до генератора ультразвуку, який працює в режимі неперервної генерації коливань на частоті 27 kHz з потужністю 9 W.

Робочий електрод знежирювали органічним розчинником та опускали в досліджуваний розчин. Встановивши стаціонарний потенціал, починали потенціодинамічну поляризацію в анодну сторону зі швидкістю розгортки 0,2 mV/s. Коли анодний струм досягав 70 μA, напрямок поляризації змінювали на катодний. Для перевірки результатів експеримент повторювали тричі.

У наступній серії дослідів потенціал електрода зміщували в анодний бік від стаціонарного значення зі швидкістю 0,2 mV/s до початку активації, але напрямок поляризації не змінювали, а залишали електрод за сталого значення анодного потенціалу, реєструючи зміну струму в часі. Порівнювали анодний струм з ультразвуком і без нього за однакових значень анодного потенціалу.

Досліджували накипоутворення на лабораторному стенді, який моделював роботу системи теплообміну (рис. 1). Стенд складався із двох контурів, розділених паяним пластинчастим теплообмінником з 11 пластин сумарною площею теплообміну 0,14 m<sup>2</sup>. Перший контур 1 об'ємом 6 dm<sup>3</sup> містив 4 електронагрівачі сумарною потужністю 6 kW та циркуляційний насос 2, його заповнювали водогінною водою. Другий контур об'ємом також 6 dm<sup>3</sup> мав циркуляційний насос 4 і його заповнювали модельною водою високої твердості 5.

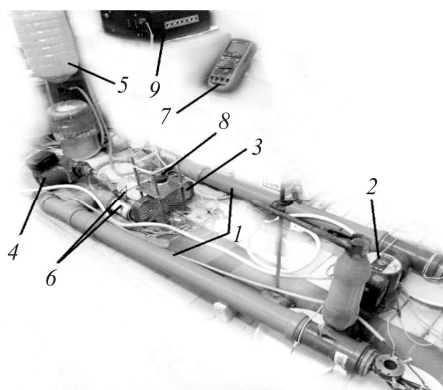


Рис. 1. Лабораторний контур для дослідження впливу ультразвукової вібрації на накипоутворення в пластинчастому теплообміннику: 1 – перший контур, в якому розміщені електронагрівачі; 2 – циркуляційний насос першого контуру; 3 – пластинчастий теплообмінник; 4 – циркуляційний насос другого контуру; 5 – резервуар з модельною водою другого контуру; 6 – термодари; 7 – цифровий мультиметр; 8 – ультразвуковий випромінювач; 9 – генератор ультразвуку.

Fig. 1. Laboratory circuit for investigation of ultrasound vibration on scaling processes in plate heat exchanger: 1 – the 1<sup>st</sup> circuit; 2 – the 1<sup>st</sup> circuit pump; 3 – plate heat exchanger; 4 – the 2<sup>nd</sup> circuit pump; 5 – model water reservoir; 6 – thermocouples; 7 – digital multimeter; 8 – ultrasound radiator; 9 – ultrasound generator.

Заповнивши контури розчинами, вмикали циркуляційні насоси та нагрівачі. За 30...40 min температура в першому контурі досягала 90°C і в пластинчастому теплообміннику створювались умови для осадження накипу. Осаджували накип періодами впродовж 30 h, замінюючи модельну воду в другому контурі на нову кожні 6 h. Модельну воду готували насиченням CO<sub>2</sub> суспензії CaCO<sub>3</sub>, тимчасова карбонатна твердість утворювалась за реакцією



Твердість модельної води перевіряли титруванням і вона становила  $20 \text{ mmol/dm}^3$ .

Кожні 30 h осадження визначали коефіцієнт теплопередачі теплообмінника. Для цього замість другого контуру теплообмінник підключали до водопроводу і задавали фіксовану витрату води  $0,11 \text{ m}^3/\text{h}$ . Вимірювали температури теплоносія і води до і після теплообмінника термометрами 6 за допомогою мультиметра 7 і розраховували коефіцієнт теплопередачі за різних витрат холодної води. За зміною коефіцієнта теплопередачі теплообмінника оцінювали кінетику накипоутворення:

$$K = \frac{G \cdot c(t_2 - t_1)}{F \cdot \frac{t^h - t^l}{2,3 \cdot \lg(t^h / t^l)}}, \quad (2)$$

де  $K$  – коефіцієнт теплопередачі,  $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ;  $G$  – витрата води,  $\text{kg}$ ;  $c$  – теплоємність води,  $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ;  $F$  – площа поверхні теплообміну,  $\text{m}^2$ ;  $t^h$  – більша різниця температур,  $^\circ\text{C}$ ;  $t^l$  – менша різниця температур,  $^\circ\text{C}$ ;

$$t^h = t_4 - t_1, \quad (3)$$

$$t^l = t_3 - t_2, \quad (4)$$

де  $t_1$  і  $t_2$  – температура теплоносія на вході та виході теплообмінника відповідно,  $^\circ\text{C}$ ;  $t_3$  і  $t_4$  – температура води на вході та виході теплообмінника відповідно,  $^\circ\text{C}$ .

Для дослідження впливу ультразвуку випромінювач 8 притискали до бокової поверхні теплообмінника і підключали до генератора ультразвуку 9. Ультразвук працював безперервно впродовж осадження накипу. Як зразок повного очищення теплообмінника від осадів його промивали 5% розчином ортофосфорної кислоти.

**Результати досліджень та їх обговорення. Стійкість до локальної корозії за ультразвукової вібрації.** Потенціодинамічні криві сталі AISI 304 наведені на рис. 2. За анодної поляризації появу струму не спостерігаємо до потенціалу  $0,2 \text{ mV/SCIE}$ . В діапазоні  $0,2 \dots 0,24 \text{ V/SCIE}$  вже з'являються характерні стрибки струму, які свідчать про початок активації і, починаючи з потенціалу  $0,25 \text{ V/SCIE}$ , струм швидко зростає внаслідок пробією пасивної плівки. За досягнення струму  $70 \text{ }\mu\text{A}$  напрямок поляризації змінюємо на катодний, але струм далі зростає і досяг максимального значення  $\sim 200 \text{ }\mu\text{A}$ . Нерівномірність струму в часі є результатом динамічної активації та пасивації пітингів. Починаючи із потенціалу  $0,1 \text{ V/SCIE}$  зворотного ходу кривої, струм знижується і сталь повністю пасивується за потенціалу  $\sim 0 \text{ V/SCIE}$ .

Рис. 2. Потенціодинамічні криві сталі AISI 304 в 3,5% NaCl без (1) та за ультразвукової вібрації (2). Швидкість розгортки потенціалу  $0,2 \text{ mV/s}$ . Температура  $25^\circ\text{C}$ .  
Параметри ультразвуку: частота  $27 \text{ kHz}$ , потужність  $9 \text{ W}$ .

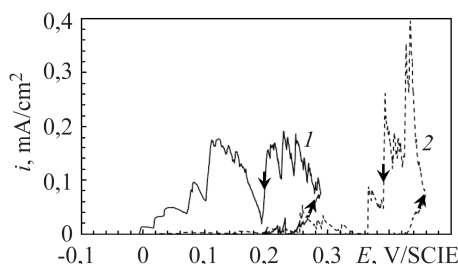


Fig. 2. Potentiodynamic curves of AISI 304 steel in 3.5% NaCl without (1) and with ultrasonic vibration (2). Potential sweep rate  $0.2 \text{ mV/s}$ . Temperature  $25^\circ\text{C}$ .  
Ultrasound parameters: frequency  $27 \text{ kHz}$ , power  $9 \text{ W}$ .

Зовсім інший вигляд має потенціодинамічна крива за ультразвукової вібрації. Під час анодної поляризації струм не спостерігаємо аж до потенціалу

0,42 V/SCIE, тобто діапазон пасивності за вібрації збільшується на 0,22 V. Після активації за потенціалу 0,42 V/SCIE анодний струм починає зростати. Коли він досягає 70  $\mu\text{A}$ , напрямок поляризації змінюємо. За поляризації у катодному напрямку спостерігаємо тенденцію до швидкого зниження струму. Так, анодний струм зменшується практично до нуля вже за потенціалу 0,36 V/SCIE, але в подальшому спостерігаємо коливання анодного струму, що не перевищують 40  $\mu\text{A}$ . Повне зниження анодного струму відбувається за потенціалу 0,2 V/SCIE там, де без ультразвуку відбувалася активація.

Наступну серію дослідів здійснювали для встановлення значення анодного струму за ультразвуковою вібрації та без. Зразок поляризували анодно зі швидкістю розгортки 0,2 mV/s до потенціалу 0,4 V/SCIE, після чого поляризацію припиняли, реєструючи зміну струму в часі. Аналогічно експериментували за ультразвуковою вібрації зразка (рис. 3).

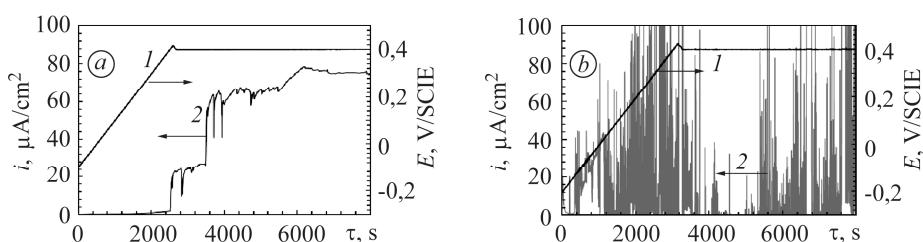


Рис. 3. Потенціостатична витримка сталі AISI 304 в 3,5% NaCl без (а) та за ультразвуковою вібрації (b): 1 – E, 2 – i. Температура 25°C. Параметри ультразвуку: частота 27 kHz, потужність 9 W.

Fig. 3. Potentiostatic holding of AISI 304 in 3.5% NaCl without (a) and with ultrasonic vibration (b): 1 – E, 2 – i. Temperature 25°C. Ultrasound parameters: frequency 27 kHz, power 9 W.

Анодна поляризація сталі AISI 304 до потенціалу 0,4 V/SCIE призводить до появи анодного струму 20  $\mu\text{A}$ . За тривалішої витримки за потенціалу 0,4 V/SCIE струм зростає до 60  $\mu\text{A}$ , а потім і 80  $\mu\text{A}$ . Водночас за поляризації зразка під час ультразвуковою вібрації сталий анодний струм не встановлюється. Навпаки, спостерігаємо значні осциляції струму, але активації сталі не відбувається.

Розглянувши анодну поведінку сталі як за ультразвуковою вібрації, так і без неї, можна стверджувати, що вона є ефективною для підвищення стійкості сталі AISI 304 до пітингової корозії. Потенціал активації зміщується на 0,22 V у анодний бік, анодний струм не встановлюється за накладання потенціалу 0,4 V/SCIE. Згідно зі сучасними уявленнями про механізм пітингової корозії, після активації поверхні йонами  $\text{Cl}^-$  у місці пробією пасивної плівки формується шар продуктів корозії, який є бар'єром між внутрішньою областю пітингу та навколишнім середовищем [6]. Під шаром продуктів корозії внаслідок гідролізу йонів заліза рН суттєво знижується і виникає корозія з водневою деполяризацією. Коли шар продуктів корозії знаходиться на поверхні достатній час, утворюється стабільний пітинг, який призводить до наскрізного руйнування пластини теплообмінника.

Ультразвук є відомим засобом очищення різних типів поверхонь від забруднень, які тримаються на поверхні силами адгезії [7–9]. Ударні коливання за малої амплітуди надають значного прискорення поверхні. Зі зміною напрямку руху частинки бруду, які рухаються за інерцією, відриваються, оскільки сила інерції переважає силу адгезії. Те саме відбувається і за ультразвуковою вібрації поверхні сталі в умовах пітингу. Активація поверхні призводить до утворення продуктів корозії. Коливання поверхні суттєво послаблюють адгезію шару продуктів корозії і спричиняють їх відшарування. Метастабільний пітинг, не закритий шаром

продуктів корозії, швидко репасивується. Цьому сприяє інтенсивний рух рідини у приповерхневому шарі. Пробої пасивної плівки супроводжуються зростанням анодного струму, водночас репасивація пітингів призводить до його зниження. Тому на залежностях струму від часу спостерігаємо значні його осциляції.

Також слід зазначити, що продукти корозії відриваються лише за досягнення певної маси. Це відбувається під дією сил інерції, які мають бути більші за сили адгезії. За сталої амплітуди коливань сила інерції пропорційна масі осаду, тому, коли маса продуктів корозії мала, вони залишаються на поверхні навіть за вібрації.

**Протинакинна ефективність ультразвукової вібрації.** У першій серії дослідів визначали вплив осадження накипу на коефіцієнт теплопередачі пластинчатого теплообмінника. Так, за 150 h осадження накипу коефіцієнт теплопередачі знижується у 7,3 рази від  $\sim 10000$  до  $1300 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ . Після утворення шару накипу на внутрішній поверхні теплообмінника визначали вплив ультразвуку на видалення вже сформованого осаду. До теплообмінника притискали ультразвуковий випромінювач та безперервно обробляли теплообмінник ультразвуком. Через кожні 6 h роботи ультразвуку визначали коефіцієнт теплопередачі. Результати наведено на рис. 4.

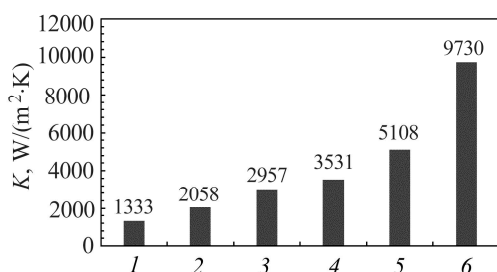


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Зміна коефіцієнта теплопередачі теплообмінника під час очищення ультразвуком після 150 h осадження накипу. Параметри ультразвуку: частота 27 kHz, потужність 290 W. 1 – 150 h осадження, 2 – 6 h очищення ультразвуком, 3 – 12 h, 4 – 18 h, 5 – 24 h, 6 – кислотне очищення.

Fig. 4. Heat transfer coefficient variation of the plate heat exchanger during ultrasonic cleaning after 150 h of scale deposition. Ultrasound parameters: frequency 27 kHz, power 290 W. 1 – 150 h deposition, 2 – 6 h US cleaning, 3 – 12 h, 4 – 18 h, 5 – 24 h, 6 – acid cleaning.

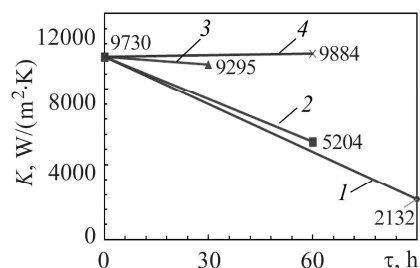


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Вплив потужності ультразвуку на зміну коефіцієнта теплопередачі під час осадження накипу в пластинчатому теплообміннику: 1 – 0 W, 2 – 50 W, 3 – 190 W, 4 – 290 W.

Fig. 5. Influence of ultrasonic power on heat transfer coefficient variation during scale deposition in plate heat exchanger: 1 – 0 W, 2 – 50 W, 3 – 190 W, 4 – 290 W.

Вилучення осадів ультразвуком досліджували ще з середини минулого століття, і основний механізм цього процесу – втомний злам. Внаслідок різного акустичного опору металу і шару осадів їх коливання відбуваються з різними амплітудами, що призводить до накопичення напружень на межі поділу метал/осад і в результаті осад від поверхні відколюється. Це тривалий процес, який потребує часу для накопичення достатньої кількості напружень [10].

За 24 h роботи ультразвуку не вдалося досягти повного очищення поверхні від осаду, хоча коефіцієнт теплопередачі збільшився у 3,8 рази. Теплообмінник був повністю очищений 5% розчином ортофосфорної кислоти. В подальших дослідях ультразвук використовували вже під час осадження. На рис. 5 наведено результати визначення коефіцієнта теплопередачі залежно від умов формування накипу. Як бачимо, ультразвукова вібрація теплообмінної поверхні забезпечує

надійний захист від накипу за потужності не нижче 190 W. Водночас низька потужність коливань (< 50 W) не запобігає осадженню накипу. Коефіцієнт теплопередачі знижується так само, як і за відсутності ультразвуку.

Вилучення осадів ультразвуком під час осадження має інший механізм, подібний до очищення поверхні від забруднень. Кристали накипу, які осаджуються на чистій поверхні, утворюють агломерати. Для повного заповнення поверхні товщина шару накипу повинна досягти 0,1 mm і більше. Проте ультразвукова вібрація суттєво знижує адгезію окремих кристалів до поверхні, тому кристали накипу відриваються ще до формування суцільного шару. Ключову роль тут відіграє потужність коливань, оскільки за недостатньої потужності осад не відривається, а агломерати зростають до утворення суцільного шару.

### ВИСНОВКИ

У результаті досліджень встановлено, що накладання ультразвукової вібрації до теплообмінних пластин зі сталі AISI 304 здатне суттєво підвищити ефективність роботи теплообмінного апарата. Унаслідок прикладення ультразвукової вібрації з частотою 27 kHz і потужністю 9 W вдається зсунути потенціал активації на 0,22 V до 0,42 V/SCIE. Запропоновано механізм репасивації пітингів під дією ультразвукової вібрації, що полягає у вилученні продуктів корозії над зонами пітингу через погіршення їх адгезії до віброуючої поверхні. Застосування ультразвукової вібрації потужністю не нижче 190 W дає змогу попередити накипоутворення. Видалення накипу відбувається внаслідок зниження адгезії його кристалів до віброуючої поверхні. Використання ультразвуку впродовж 24 h обробки дозволяє збільшити коефіцієнт теплопередачі теплообмінника у 3,8 рази, проте для повного очищення необхідна триваліша обробка.

#### *Робота виконана в межах наукового проєкту 2044 МОН України.*

1. Whillock G. O. H. and Harvey B. F. Ultrasonically enhanced corrosion of 304 stainless steel II: the effect of frequency, acoustic power and horn to specimen distance // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 1997. – **4**, № 1. – P. 33–38.
2. Whillock G. O. H. and Harvey B. F. Preliminary investigation of the ultrasonically enhanced corrosion of stainless steel in the nitric acid/chloride system // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 1996. – **3**, № 2. – P. S111–S118.
3. Wang R. Influence of ultrasound on pitting corrosion and crevice corrosion of SUS304 stainless steel in chloride sodium aqueous solution. – 2008. – **50**, Is. 2. – P. 325–328.
4. Вплив ультразвукової вібрації на корозійну тривкість теплообмінних пластин зі сталі AISI 316 / Г. С. Васильєв, А. А. Новосад, М. О. Підбуртний, О. М. Чигрин // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2019. – **54**, № 6. – С. 144–149.  
(*Influence of ultrasound vibrations on the corrosion resistance of heat-exchange plates made of AISI 316 steel / G. S. Vasylyev, A. A. Novosad, M. O. Pidburtnyi, O. M. Chyhryn // Materials Science*. – 2019. – **54**, № 6. – P. 913–919.)
5. Vasylyev G. and Pidburtniy M. Influence of ultrasonic vibration on corrosion resistance of austenitic steel // *Materials Today: Proceedings*. – 2019. – **6**. – P. 158–163.
6. Burstein G. T., Pistorius P. C., and Mattin S. P. The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel // *Corrosion Science*. – 1993. – **35**, № 1–4. – P. 57–62.
7. Analysis of adhesion forces between particles and wall based on the vibration method / K. Hein, T. Hucke, M. Stintz, S. Ripperger // *Particle & Particle Systems Characterization: Measurement and Description of Particle Properties and Behavior in Powders and Other Disperse Systems*. – 2002. – **19**, № 4. – P. 269–276.
8. Visser J. Particle adhesion and removal: A review // *Particulate science and technology*. – 1995. – **13**, № 3–4. – P. 169–196.
9. Ranade M. B. Adhesion and removal of fine particles on surfaces // *Aerosol Science and Technology*. – 1987. – **7**, № 2. – P. 161–176.
10. Невструева Е. И., Романовский И. С., Сергеева К. Я. О влиянии ультразвука на процесс накипобразования // *Инж.-физ. журн.* – 1973. – **24**, № 1. – С. 120–125.

*Одержано 09.07.2020*