# ВПЛИВ РЕЖИМІВ ОБРОБКИ ВОДИ НА ЇЇ ВЛАСТИВОСТІ В ЗАМКНЕНИХ ОБОРОТНИХ СИСТЕМАХ

**Н.А. Білоусова , І.В. Косогіна, С.О. Кирій, Д.О. Нечипорук, С.І. Лінь**
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
kosogina@xtf.kpi.ua

Осадження накипу та агрегація карбонату кальцію у промисловому теплообмінному обладнанні поряд з корозійними процесами є складними для вирішення проблемами у багатьох галузях промисловості, таких, зокрема, як виробництво хімічних добрив, паперу або цукру, у замкнених водооборотних системах а також у нафтовидобуванні. Окрім цих проблем останнім часом загострюється також і проблема водозабезпечення [1, 2]. Тому повторне використання доочищеної стічної води з сучасними стабілізаційними та антикорозійними реагентами в замкнутих циркуляційних системах допоможе вирішувати питання водозабезпечення у вищезгаданих галузях промисловості. Основними стратегіями запобігання накиповідкладення в системах нагріву-охолодження є застосування хімічних реагентів та ультразвукова обробка (УЗ). Цим проблемам присвячено чимало робіт [3 - 6]. Ультразвукова обробка середовища не тільки перешкоджає утворенню накипу, а й викликає активацію процесів окиснення забруднювачів, укрупнення колоїдів, а також молекулярні перетворення органічних речовин, тобто сприяє очищенню води [7,8]. Явища накипоутворення і корозії обладнання мають взаємний вплив. Шар накипу захищає метал від корозії, але, з іншого боку, може спричинити локальну корозію. Продукти корозії можуть включатися в шар осадів, збільшуючи його товщину і, тим самим, погіршують теплообмін. Незважаючи на численні описані в літературі роботи, небагато з них присвячені систематичному дослідженню кількісного впливу частоти та інтенсивності ультразвуку на його антискалантну ефективність та швидкість корозії металу. Причому, такі роботи містять певні суперечності щодо впливу ультразвуку на реакції прискорення або уповільнення кристалізації карбонату кальцію [6]. Ймовірно, що суперечливі висновки стосовно дії ультразвуку пояснюються різними експериментальними умовами, наприклад використанням різних способів розміщення УЗ-випромінювачів [6, 9], а також різною інтенсивністю УЗ та температурними умовами.

Тому важливим напрямком є дослідження сумісної дії реагентної та ультразвукової обробки води у теплообмінному обладнанні. Саме комплексною дією цих методів можна досягти утворення рівномірного фазового мікрошару з протикорозійними властивостями і регулювати його товщину.

Метою роботи є оцінка впливу УЗ опромінення з різною частотою у докавітаційному (27,5 кГц) та кавітаційному (48 кГц) режимах на процеси корозії та накипоутворення у біологічно очищеній фільтрованій воді Бортницької станції аерації (БСА) при застосуванні реагенту комплексної дії – «Акватону -10».

Дослідження проводили на біологічно очищеній фільтрованій воді Бортницької станції аерації (БСА) наступного складу: твердість, мМоль/дм$^3$ - 5,35; загальний солевміст, мг/дм$^3$ – 452,0; хлориди, мг/дм$^3$ – 101,0; сульфати, мг/дм$^3$ – 123,8; нітрати, мг/дм$^3$ – 66,0; фосфати, мг/дм$^3$ – 12,8; залізо загальне, мг/дм$^3$ – 0,13; загальний солевміст – 452; хімічна потреба кисню ХПК, мг $O_2$/дм$^3$ - 67,7; мутність, мг/дм$^3$ – 0,14; колірність, град – 51,6. Показник pH – 7,02.

Окрім наявності високих концентрацій активуючих корозію хлорид- і сульфат-іонів, загальної твердості та лужності на корозійну агресивність води впливає окиснюваність, яка характеризує вміст здатних окислюватись органічних і неорганічних речовин (зокрема гумінових та фульво-кислот та їх солей, жирів різного походження, білків, окремих домішок промислового походження та ін.)

Для реагентної обробки використовували реагент «Акватон-10» - 30% водний розчин біоцидного полімеру полігексаметилен-гуанідіну гідрохлориду (ПГМГ ГХ). Концентрація Акватона в експериментах становила 5 та 16 мг/дм$^3$, відповідну кількість реагенту брали з 1% робочого розчину Акватона.

Дослідження накипоутворення та швидкості корозії сталі в умовах спільної дії реагенту «Акватон-10» та ультразвукового впливу на корозійне середовище проводили на лабораторній установці. В процесі утворення захисного фазового мікрошару використовували одні ті ж зразки з маловуглецевої сталі 08 кп, на яких визначали швидкості корозії і накипоутворення.

Нагрів до кипіння води проводили у водяній бані; температура корозійного середовища становила (95 ± 2ºС). Ультразвукову обробку починали через 30 хвилин після початку кипіння води і проводили її протягом 3 годин. Відстань між нижніми краями металевих зразків до УЗ-випромінювача становила приблизно 6 см. В цьому випадку ультразвукові коливання передавались до поверхні металу через корозійне середовище.

Швидкість корозії металевих зразків $I_{cor}$ визначали електрохімічним методом поляризаційного опору (Rp). Тривалість разової експозиції корозійних випробувань для формування осадів складала 4-5 годин. Показники Rp та $I_{cor}$ визначали за температури 70 ºС до кипіння, потім витримували їх при 95ºС протягом 3,5 - 4 годин і, припинивши нагрівання, знову вимірювали показники за температури 70 ºС. Потому електроди виймали з розчину, висушували і зважували після зберігання в ексикаторі з хлоридом кальцію протягом доби. Загальна тривалість експерименту складала 30 годин.

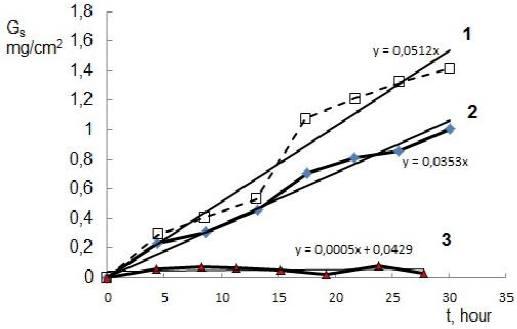
Обстеження утворених поверхневих шарів проводили за допомогою оптичного мікроскопу МБС-9.

Дослідження закономірностей формування захисних шарів на поверхні сталі у фільтрованій нагрітій воді БСА при спільній спрямованій дії ультразвуку та реагенту «Акватон 10» з концентрацією 5 та 16 мг/дм$^3$ виявило, що швидкість накипоутворення в режимі комбінованої обробки значно знижується (рисунок 1, криві 2,3).

Слід зауважити, що показник pH води внаслідок перебігу корозійних процесів з дифузійним відновленням кисню: $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$ протягом одноразової експозиції збільшувався від 7,0 – 7,5 до 8,2 – 8,5. Тобто, вуглекислотна рівновага зсувалась в бік утворення карбонатів. Опромінення ультразвуком впродовж трьох годин випробувань при кипінні води сприяло суттєвому зниженню загальної і карбонатної твердості води: від 5,35 мМоль/дм$^3$ до 2,8 – 3,0 мМоль/дм$^3$, а також коагуляції іонів заліза, яке осаджувалось у вигляді коагульованих часток $Fe(OH)_3$ на дні стакану. Оскільки твердість води знижується у два рази, це підтверджує літературні дані [6] про те, що агрегація і осадження карбонатів відбувається більшою мірою в об’ємі води.

Збільшення УЗ частоти до 48 кГц сприяло суттєвому зниженню поверхневого накипоутворення - майже у 70 разів, про що свідчить зміна нахилу графіку залежності питомої швидкості зростання маси накипу $G_s$ в часі: від $5 \cdot 10^{-1}$ до $5 \cdot 10^{-3}$

г/м$^2$год (рис. 2, кр.3). Проте, швидкість корозії при цьому суттєво зростала (див. нижче), а показник карбонатної твердості води після експерименту майже не змінювався, як і при використанні частоти 27,5 кГц.




1 - 16 мг/дм$^3$ без УЗ-обробки; 2 - 16 мг/дм$^3$ з УЗ-обробкою 27,5 кГц;
3 – 5 мг/дм$^3$ з УЗ-обробкою 48 кГц +5мг без УЗ

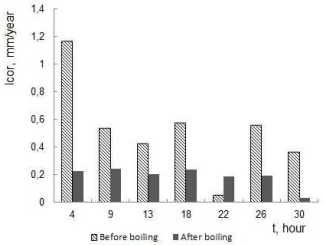
Рисунок 1 – Питома швидкість зростання маси накипу у воді з реагентом Акватон-10

Слід зазначити, що при використанні УЗ частоти 48 кГц в досліджуваному середовищі спостерігалось утворення кавітаційних бульбашок, які піднімались до поверхні і зникали після виключення опромінення. Застосування частоти 27,5 кГц не приводило до видимих коливань поверхні води. Цей висновок суперечить даним, наведеним у [6], де вказується, що при використанні саме такої частоти спостерігався найменший приріст накипу та виникнення інтенсивних бриж на поверхні води. Однак зазначається, що розподіл механічної енергії вібрації може бути різним при різних рівнях води в ультразвуковій ванні, змінюючи швидкість прискорення частинок та її зміщення.

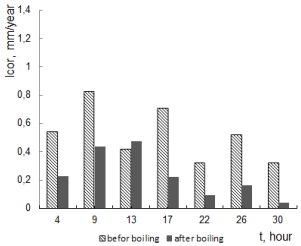
Утворення фазового мікрошару і його протикорозійні властивості в умовах періодичного нагріву–охолодження води без УЗ обробки та при застосуванні ультразвуку можна проаналізувати за даними зміни швидкості корозії сталі, які показані на діаграмах – рисунок 2. До витримки зразків в умовах кипіння показники швидкості корозії сталі в очищеній стічній воді з реагентом Акватон-10 при 70 °С знаходяться в межах 0,6 ± 0,2 мм/рік як з УЗ-обробкою середовища, так і без неї. Однак, після витримки зразків в умовах кипіння води у більшості випадків швидкість корозії нижча, ніж до витримки при кипінні, причому без УЗ обробки (рисунок 2 а) $I_{cor}$ за 30 годин знижується до 0,1 мм/рік. При цьому концентрація Акватону - 10 має значно менший вплив на швидкість корозії, порівняно з впливом частоти ультразвукової обробки.

Якщо за перші 20 годин випробувань швидкість корозії у воді з інгібітором (при УЗ-обробці середовища з частотою 48 кГц, рисунок 2 в) була вищою у 1,3 рази, то за 30 годин випробувань у комбінованому режимі вона збільшилась майже у 6 разів порівняно з використанням частоти 27,5 кГц (рисунок.2 б). УЗ обробка призводить до збільшення швидкості корозії, особливо при використанні частоти 48 кГц (рисунок 2 в). При частоті 48 кГц погіршувались протикорозійні властивості фазового мікрошару, оскільки створювались умови значної кавітації і

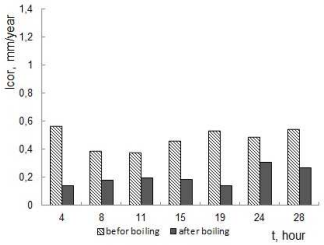
відбувалось часткове його руйнування. Вплив кавітації призводив до перемішування води і збільшення доставки деполяризатора – розчиненого кисню до поверхні металу, що сприяє збільшенню швидкості корозії.




а




б




в

а -16 мг/дм$^3$ при 70 °С до і після кипіння без УЗ обробки; б - швидкість корозії сталі з Акватоном 16 мг/л при 70 °С до і після кипіння з УЗ обробкою 27,5 кГц (докавітаціний режим); в - швидкість корозії сталі з Акватоном 5 мг/л при 70 °С до і після кипіння з УЗ обробкою 48 кГц (кавітаційний режим)

Рисунок 3 - Швидкість корозії сталі з Акватоном 10 з різними режимами обробки води.

При комбінованій обробці середовища з УЗ частотою 27,5 кГц швидкість корозії спочатку також підвищувалась, але за 20 годин обробки $I_{cor}$ знизилась і досягла рівня 0,1 мм/рік, що свідчить про менший вплив такої частоти на щільність захисного фазового мікрошару внаслідок зменшення розмірів кристалів накипу. Як показано у проведених дослідженнях і відомо з літературних даних, розміри кристалів кальциту на поверхні суттєво зменшуються - до 2-10 мкм [10, 11 ].

Відомо, що основними механізмами дії антискалантів є їх адсорбція на поверхні зародків кристалів або їх вбудовування у кристалічну гратку новоутвореної фази. Що стосується ПГМГ ГХ, то завдяки наявності вторинної аміногрупи у гуанідиновому угрупуванні адсорбція може відбуватися з утворенням достатньо стійкого адсорбційного шару.

Отже, при корозійних випробуваннях сталі 08кп у доочищеній стічній воді БСА з підвищеною твердістю 5,35 мМоль/дм$^3$ в умовах нагріву до 70 – 95 °С при використанні біоцидного реагенту Акватон -10 у концентраціях 5 - 16 мг/дм$^3$ встановлені коефіцієнти гальмування корозії $\gamma$ = 2,8 та визначена швидкість накипоутворення $G_s$ = 0,5 г/(м$^2$·год).

Встановлено, що при ультразвуковій обробці води з частотою 27,5 та 48 кГц в присутності реагенту Акватон -10 відбувається сповільнення накипоутворення у 2 -7 разів, що призводить до деякого збільшення швидкості корозії, але в умовах збільшення терміну формування фазового захисного мікрошару вона знаходиться у допустимих межах 0,1 - 0,2 мм/рік.

Для розробки методу ультразвукового та реагентного гальмування накипоутворення і корозії при одночасному їх застосуванні з метою підвищення ефективності теплопередачі та протикорозійного захисту при використанні очищених стічних вод в теплоенергетиці в залежності від складу водного середовища необхідно підібрати тривалість ультразвукової обробки та періодично контролювати накипоутворення і швидкість корозії.

Список літературних джерел

1. Акользин П.А. Предупреждение коррозии оборудования технического водо- и теплоснабжения. М.: Металлургия, 1988. (Защита металлов от коррозии). 96с.
2. Donde, Oscar Omondi, and Bangding Xiao. Understanding Wastewater Treatment Mechanisms: a Review on Detection, Removal, and Purification Efficiencies of Faecal Bacteria Indicators across Constructed Wetlands // Environmental Reviews. – 2017. – 25, № 4. – P. 444–451. doi:10.1139/er-2017-0017.
**3.** Hu. Aijun, Jie Zheng, Taiqiu Qiu, Industrial experiments application of ultrasound on scale control in the Chinese sugar industry// Ultrasonics Sonochemistry 13 (2006) 329–333.
**4.** Николаевский Н. Н. Ультразвуковой метод предотвращения накипеобразования / Н. Н. Николаевский. // Новости теплоснабжения. – 2002. – №10. – С. 44–45.
**5.** Алиев А.Ф. Предотвращение накипеобразования в оборотных системах технического водоснабжения при использовании вод повышенной минерализации / Алиев А.Ф. // Теплоэнергетика. – 2006. – № 8. – С.55-58.
6. Xiaoli Li, Jianguo Zhang,. Daoyong Yang. Determination of Antiscaling Efficiency and Dissolution Capacity for Calcium Carbonate with Ultrasonic Irradiation // Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 9266−9274. x.doi.org/10.1021/ie300575v
**7.** K.S. Suslick, G.J. Price, Application of ultrasound to materials chemistry, Annual Review Material Science 29 (1999) 295–326.
8. Теоретические основы и технология кондиционирования воды /Кульский Л.А.— 3-е изд., перераб. и доп.— Киев: Наук, думка, 1980.—564 с.
9. Waleed N., Al Nassera, 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 238 (2013) 151–160
10. Gerasymenko Yu. S., Vasylieva S. M., and Novosad A. A. The influence of ultrasound on anti-corrosion properties of carbonate scale during its thermal formation //Фізико-хімічна механіка матеріалів, 2018. – Т.54., №4. –с. 137 – 143.
11. N.A. Bilousova, Yu.S. Herasymenko, R.M. Red'ko, H.S. Vasyl'ev, V.I. Vorobiova. Inhibitor Protection of Steel Against Corrosion and Scaling Under the Influence of Ultrasound // Materials Science, 2020. 55(6), pp. 831-839. DOI 10.1007/s11003-020-00376-3.