

**Юрій ГЕРАСИМЕНКО, Ніна БІЛОУСОВА, Раїса РЕДЬКО**

## **НАКИП, ЙОГО ПРОТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА РЕГУЛЮВАННЯ УТВОРЕННЯ**

*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»  
пр. Перемоги, 37, корп. 4, м. Київ, 03056. E-mail: n\_bilousova@ukr.net*

**Yurij GERASYMENKO, Nina BILOUSOVA, Raisa RED'KO**

## **SCALE, IT PROPERTIES AND REGULATION**

*National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"  
37, Peremogy Avenue, build. 4, Kyiv, 03056, Ukraine. E-mail: n\_bilousova@ukr.net*

### **ABSTRACT**

The work is dedicated to the investigation of scale formation in water heating and steam boilers in hard water under different supply conditions of fresh water. The experimental setups for scale formation with adjustable water supply were developed, which provides a constant concentration of hardness salts, and a maximum rate of scaling 0,23 – 0,3 mg/cm<sup>2</sup>·h correspondingly for water heating and steam boilers. It was established, that rate of scaling increases by 23% when the steel plate is heated whis passing an electric current. Steel corrosion rate in scaling conditions were investigated and the influence on it of antiscalants OEDF and LWCh were analyzed. Anticorrosion properties of scale deposited in water with antiscalant are lower comparing to the scale formed without antiscalant due to thinner and more porous structure. In the presence of antiskalants the corrosion rate is higher compared to corrosion under the scale layer and lies in range 0,01-0,03 mm/year. It was revealed that 10 mg/l OEDF has the best antiscala and protective properties in hard water. The functional dependencies of the mass and thickness gain of the scale were obtained. Such dependence can predict the anti-corrosion and antiscalant effect of reagents for the small power boilers during the heating season. The technique and setup were developed to estimate the relative thermal conductivity of scale, based on the time change in the heat transfer through the metal sample with and without scale. By comparing the time change of heat transfer through the steel plate and plate with scale was found that the scale thickness of 0.15 mm reduces the relative thermal conductivity in 2 times, scale of 0.08 mm in the presence of antiscalant LWCh - 1.8 times, which that can be explained by the different structure and density of the scale.

**KEY WORDS:** *corrosion rate, scale, scale growth rate, antiscalant, thermal conductivity.*

### **ВСТУП**

Накипоутворення та корозія теплообмінного обладнання є актуальними проблемами систем тепlopостачання, в яких застосовуються водогрійні котли середньої і малої потужності. За даними Держстату України загальна кількість котелень складає понад 35 тисяч, серед яких частка котлів малої і середньої потужності 98%. На більшості малих котелень часто використовується необроблена вода [1], при використанні якої збільшується накипо- і шламоутворення, пришвидшується корозія металевого обладнання, що погіршує роботу системи тепlopостачання у цілому. Склад, структура поверхневих відкладень та інтенсивність корозійних процесів можуть змінюватися у широких межах залежно від якості води, температурного та гідродинамічного режимів і матеріалу теплообмінних поверхонь. Наявність накипу погіршує теплообмін внаслідок того, що його теплопровідність залежно від товщини у 15–40 разів нижча від теплопровідності металу [2]. Це призводить до перевитрат палива на нагрівання води. За даними ВТІ [3] накип товщиною 1 мм призводить до 2,5% перевитрат палива, а товщиною 2...3 мм – вже до 5%.

Періодичність чищення від накипу згідно з Правилами [1] повинна бути такою, щоб товщина відкладень на найбільш теплонапружених поверхнях не перевищувала 0,5 мм. Якщо прийняти, що фактична товщина накипу становить 3...4 мм, перевитрати палива будуть на рівні 5% і в розрахунку на природний газ по всіх котельнях малої та середньої потужності

сягатимуть десятків млн. куб. метрів. Тому в умовах енерго- і ресурсозбереження розв'язання проблем накипу та корозії є вкрай актуальним.

Дана робота присвячена вивченню особливостей накипоутворення у режимі водогрійного та парового котлів у воді з високою твердістю за різних умов нагріву, впливу на нього антискалантів, а також дослідженню протикорозійних властивостей накипу та його термічного опору.

### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Нагрів води у водогрійному і паровому котлах відрізняється – у водогрійному котлі чи бойлері вода нагрівається без кипіння, у паровому котлі відбувається кипіння з утворенням пари [1]. Тому в даній роботі використані різні методики формування накипу. Розроблено експериментальні установки для нагріву води і накипоутворення на металевих зразках у проточних комірках об'ємом 0,65 дм<sup>3</sup> у двох варіантах: 1) накипоутворення в умовах водогрійного котла за температури 95±2 °С та атмосферного тиску, що нагрівається на киплячій водяній бані (методика I); накипоутворення в умовах, близьких до роботи парового котла, де вода нагрівається за допомогою металевих стрічок, через які пропускається електричний струм і виділяється джоулеве тепло (методика II).

Для видалення розчиненого кисню воду барботували аргоном. Дослідження проводили на зразках сталі 08кп – стрічки розмірами 5×80 та 4 ×200 мм товщиною 0,2 мм. Використовували артезіанську воду з наступними показниками: загальна твердість – 20,2 мг-екв/дм<sup>3</sup>, кальцієва твердість – 9,4 мг-екв/дм<sup>3</sup>, лужність 2,3 мг/дм<sup>3</sup>, загальний солевміст – 1130 мг/дм<sup>3</sup>, сульфати – 30,7 мг/дм<sup>3</sup>, хлориди – 140,9 мг/дм<sup>3</sup>. В якості антискалантів застосовували відомі і нові реагенти на основі органофосфонатів: оксіетилідендіфосфонову кислоту ОЕДФ та ЛВХ 1.1 з концентраціями 2...50 мг/дм<sup>3</sup>). З метою пришвидшення накипоутворення використали регульоване підживлення свіжою водою, що забезпечило отримання максимальної в даних умовах швидкості осадження накипу, підтримку постійної твердості води і температури. Підживлення свіжою водою реалізували за допомогою крапельниці з протоком 0,1 – 0,4 дм<sup>3</sup>/годину. Це забезпечило водообмін з кратністю 0,15...0,62.

У процесі нарощення накипу контролювали його параметри: приріст маси, товщину, теплопровідність, а також оцінювали протикорозійні властивості. Експерименти виконували упродовж 5...12 год робочого дня, загальна тривалість експериментів становила від 40 до 120 год. Протикорозійні властивості визначали методом поляризаційного опору R<sub>p</sub> за допомогою корозиметра Р5126. Показники швидкості корозії визначали періодично впродовж усього експерименту у досліджуваному середовищі при 70 °С з вільним доступом повітря. Дані усереднювали статистичними методами.

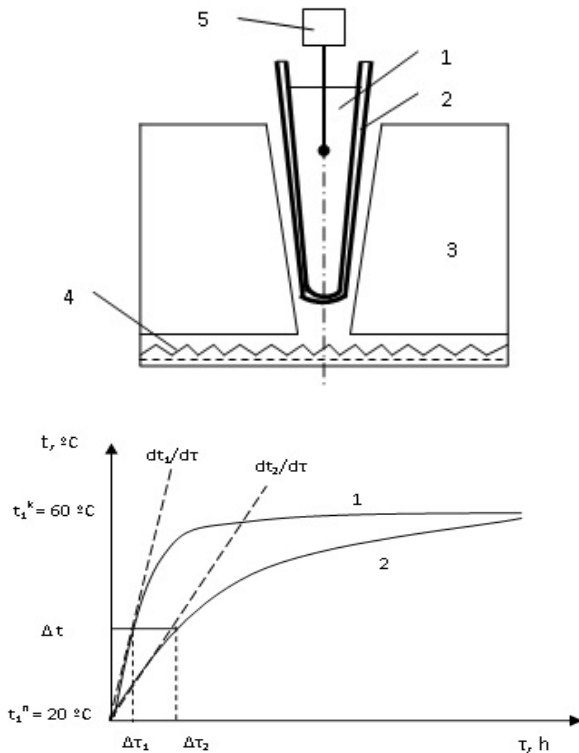
**Методика оцінки відносної теплопровідності.** Оцінка відносної теплопровідності накипу базується на рівнянні Фур'є для теплопровідності плоскої стінки:

$$Q = \lambda \frac{\Delta t F \tau}{\delta},$$

де Q – кількість тепла, що передається теплопровідністю, ккал; λ – коефіцієнт теплопровідності, ккал/м·год·град; Δt – різниця температур поверхонь стінки, °С; F – площа стінки, м<sup>2</sup>; τ – час, години; δ – товщина стінки, м.

Розглянемо систему з переносом тепла, до якої входять три зразки металу: 1-й – з відносно невеликою масою і початковою температурою 20 °С, 2-й – зразок з масою на порядок меншою за перший з тією ж температурою, 3-й – зразок з масою на два порядки більшою за перший і температурою 60 °С. Після складання зразків один з одним зразу ж почнеться процес переносу тепла від зразка 3 до зразка 1 через зразок 2. Схематично така система наведена на рис. 1. В якості проміжного зразка 2 можна використовувати сталевий зразок з накипом. Така система з умовною назвою «тепловметр» дозволяє отримувати інформацію про зміну відносної теплопровідності сталевий стрічки з накипом різного складу та структури.

Графічна залежність зміни температури зразків з часом матиме вигляд, показаний на рис. 2. Температура зразка 1 зростатиме до температури зразка 3 за експонентою (кр. 1). Нахил початкової ділянки dt<sub>1</sub>/dt характеризує відносну теплопровідність і залежить від коефіцієнту теплопровідності матеріалу. Для зразка 2 з іншим коефіцієнтом теплопровідності отримаємо криву, якій відповідає нахил dt<sub>2</sub>/dt. Так, наприклад, для міді (λ = 400) зміна температури буде відбуватися за кривою 1, а для сталі 08кп (λ = 60) за кривою 2.



**Рис. 2** Зміна температури зразків металу з часом: 1 – для мідного зразка; 2 – для сталевих зразка.

**Fig. 2.** Time dependence of samples temperature: 1 – for a copper sample; 2 – for steel sample.

**Рис. 1.** Система теплообміну для оцінки відносної теплопровідності: 1 – вставний мідний зразок невеликої маси; 2 – сталевий стрічка з накипом; 3 – стаціонарна мідна основа великої маси; 4 – термостат; 5 – гальванометр з термопарою.

**Fig. 1.** Heat exchange system for assessing the relative thermal conductivity: 1 – insert copper sample with low weight; 2 – steel plate with scale; 3 – copper base with large weight; 4 – thermostat; 5 – galvanometer with a thermocouple.

Калібрують цю методику і визначають зміну теплопровідності з появою на поверхні зразка 2 шару накипу. Для оцінки відносної теплопровідності матеріалу не обов'язково отримувати всю криву, достатньо знайти величину  $\Delta\tau$  при певному значенні температурного інтервалу  $\Delta t$ . Знайдена величина  $\Delta\tau$  характеризує відносну теплопровідність зразка 2. Порівнюючи  $\Delta\tau$  зразка 1 через сталеву стрічку з накипом та без отримують інформацію щодо погіршення теплопровідності сталі, вкритої накипом.

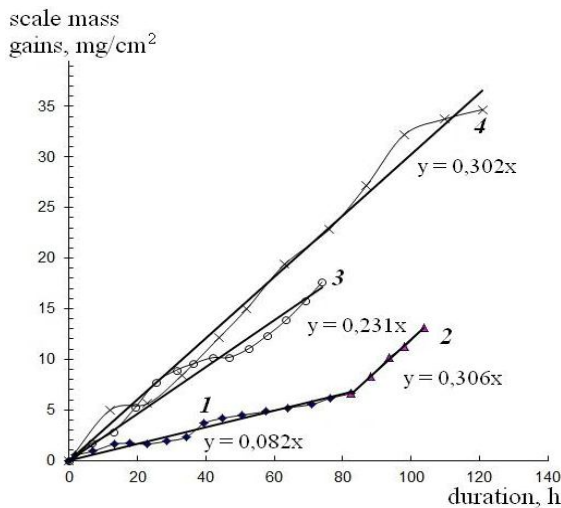
Для дослідження структури і складу шарів накипу використовували растрову електронну мікроскопію (SEM) та енергодисперсійний аналіз елементного складу (ЕДА).

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

**Швидкість накипоутворення і корозії.** Для з'ясування впливу підживлення свіжою водою на швидкість накипоутворення використали кілька варіантів підживлення: повну заміну води після 6 год кипіння, заміну води після 2,5 год кипіння, постійне підживлення свіжою водою. Раніше встановлено [4], що у воді з твердістю 4,2...4,4 мг-екв/дм<sup>3</sup> активний процес накипоутворення відбувається після нагріву води до 90 °С і без підживлення свіжою водою продовжується упродовж двох годин, надалі він поступово спадає внаслідок зменшення концентрації катіонів Ca<sup>2+</sup> і Mg<sup>2+</sup>. Показник твердості при цьому знижується до 1,8 мг-екв/дм<sup>3</sup> і в наступні 6 год кипіння майже не змінюється. Нами встановлено, що постійне підживлення свіжими порціями води при накипоутворенні підтримує пересичення води за концентрацією іонів Ca<sup>2+</sup> і Mg<sup>2+</sup>. Про це свідчать результати аналізу води: після 5 год кипіння з постійною швидкістю підживлення 0,1 дм<sup>3</sup>/год загальна твердість води не змінилася і становила 20,2 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Показник рН водного середовища у проведених дослідах знаходився в межах 7,5...8,5.

Як видно з рис. 3, приріст маси накипу з часом зростає лінійно, умови підживлення свіжою водою впливають на нахил кривих, який характеризує швидкість накипоутворення  $V_{\text{нак}}$ . Так без підживлення (кр. 1) нахил мінімальний, повна заміна води після 2,5 год кипіння (кр. 2) і постійне підживлення свіжими порціями води (кр. 3) забезпечує сталість концентрації солей твердості, і тому збільшується швидкість накипоутворення у 4 рази до 0,23 мг/см<sup>2</sup>·год. В умовах парового котла (накипоутворення за методикою II) з теплопередачею від металу до води нахил кривої (кр. 4) помітно збільшується,  $V_{\text{нак}} = 0,30$  мг/см<sup>2</sup>·год.

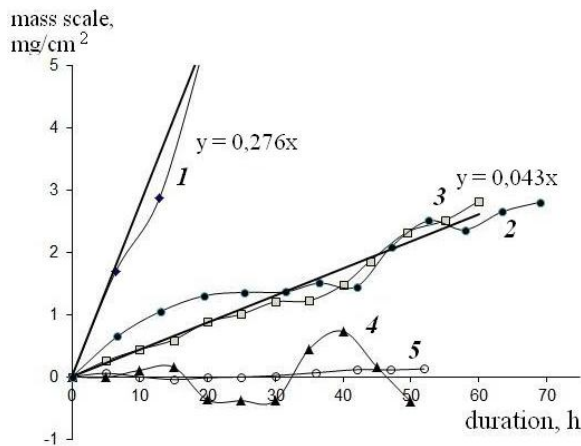
Графіки приросту маси накипу у воді високої твердості за присутності антискалантів, отримані в умовах постійного підживлення (рис. 4), мають різний характер залежно від природи і концентрації реагента. Так за наявності ЛВХ у концентрації 25 мг/дм<sup>3</sup> (кр.2) і ОЕДФ 2 мг/дм<sup>3</sup> (кр. 3) швидкість накипоутворення у 6 разів менша, ніж у твердій воді без додатків (кр.1).



**Рис. 3.** Приріст маси накипу за різних умов підживлення і нагріву: 1 – повна заміна води після 5 год кипіння; 2 – повна заміна води після 2,5 год кипіння; 3, 4 – постійне підживлення свіжою водою. Криві 1–3 методика накипоутворення I; крива 4 – методика II.

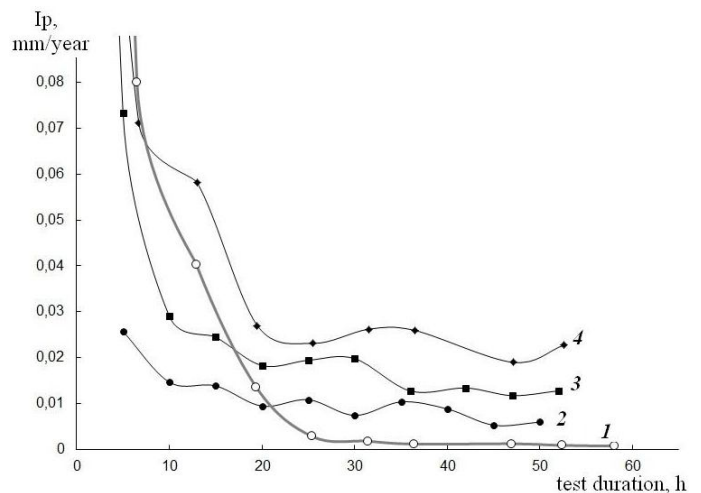
**Fig. 3.** The scale weight gain in different supply and heating conditions: 1 – complete replacement of water after 5 hours boiling; 2 – complete replacement of water after 2,5 hours boiling; 3, 4 – continuous feeding with fresh water. Curves 1–3: scale formation by technique I; 4 – technique II.

При збільшенні концентрації ОЕДФ до 10...20 мг/дм<sup>3</sup> наростання накипу не відбувається упродовж 50 год, що підтверджено візуальним обстеженням зразків, вкритих тонкою райдужною плівкою. Коливання показників свідчать про наявність зворотних процесів росту і розчинення кристалів накипу. Отже, з досліджених реагентів у воді високої твердості найліпші протинакипні властивості виявила ОЕДФ.



**Рис. 4.** Питомий приріст маси накипу у твердій воді за присутності антискалантів (мг/дм<sup>3</sup>): 1 – 0; 2 – 25 ЛВХ; 3 – 2 ОЕДФ; 4 – 10 ОЕДФ; 5 – 20 ОЕДФ.

**Fig. 4.** The scale mass gain in the hard water in the presence of antiscalants (mg/l): 1 – 0; 2 – 25 LWCh; 3 – 2 OEDF; 4 – 10 OEDF; 5 – 20 OEDF.



**Рис. 5.** Зміна швидкості корозії сталі 08кп з часом у твердій воді без реагентів (1) та за присутності антискалантів (мг/дм<sup>3</sup>): 2 – 10 ОЕДФ; 3 – 20 ОЕДФ; 4 – 25 ЛВХ.

**Fig. 5.** Time dependence of the steel 08kp corrosion rate in hard water without reagents (1) and in the antiscalant presence (mg/l): 2 – 10 OEDF; 3 – 20 OEDF; 4 – 25 LWCh.

З кривих зміни швидкості корозії з часом (рис. 5), видно, що у воді без реагентів (кр. 1) після 20 год кипіння швидкість корозії сталі знижується до 0,001 мм/рік, що пояснюється повним вкриттям поверхні шарами накипу, збільшенням його товщини і щільності. Так, якщо за 20 год накипоутворення товщина накипу  $\delta = 30$  мкм, то за 79 год вона складала 65 мкм зі щільністю 2,3 г/см<sup>3</sup>. За присутності антискалантів швидкість корозії вища, однак знаходиться в межах 0,01...0,03 мм/рік, які не перевищують нормативний показник 0,05 мм/рік. Товщина і щільність накипу суттєво менші, оскільки він має іншу структуру. Результати обстеження осадів SEM-спектроскопією і ЕДА елементного складу шарів накипу підтвердили їх різні структуру і склад. Так з ЛВХ (25 мг/дм<sup>3</sup>) щільність накипу 0,49 г/см<sup>3</sup>, а з ОЕДФ (2 мг/дм<sup>3</sup>) – 0,13 г/см<sup>3</sup>. Як видно з рис. 5, ОЕДФ наліпше гальмує корозійні процеси за концентрації 10 мг/дм<sup>3</sup> (кр. 3).

**Результати дослідження теплопровідності накипу.** Відносну теплопровідність накипу оцінювали за величиною  $\Delta t$ , яку визначали за допомогою теплотметра (рис. 1, 2). Відтворення результатів залежить від щільності притискання вставного зразка зі стрічкою до мідної основи. Тому для поліпшення теплообміну між мідною основою і мідним вставним зразком застосовували теплопровідну пасту, яку наносили на стрічку з обох боків.

**Таблиця. Результати оцінки відносної теплопровідності сталеві стрічки без накипу та з накипом, утвореним за 100 год у твердій воді**

**Table. The results of evaluation of the relative thermal conductivity of steel plate with and without scale formed after 100 h in hard water**

№ досліджу	Час теплопередачі $\Delta t$ , s		
	Без накипу	З накипом $\delta_{\text{ср}} 150 \mu\text{м}$	З 50 mg/dm <sup>3</sup> ЛВХ $\delta_{\text{ср}} 80 \mu\text{м}$
1	2,34	5,62	5,30
2	2,49	5,15	5,15
3	2,95	5,00	4,53
4	2,46	5,66	4,98
5	2,89	5,44	4,74
Середнє значення	2,63	5,37	4,94

Як видно з таблиці, наявність шарів накипу зменшує відносну теплопровідність. За присутності антискаланта ЛВХ час теплопередачі збільшується в 1,9 рази, що можна пояснити різною структурою та щільністю осадів. Цей осад мав щільність 0,82 г/см<sup>3</sup>, за візуальним обстеженням поверхня стрічки була вкрита райдужною плівкою з росповсюдженими кристалами карбонату кальцію зірчастої форми. Для накипу товщиною 0,15 мм, утвореного без антискаланта, відносна теплопровідність зменшується у 2 рази. Можна прогнозувати, що зменшення відносної теплопровідності за нормативної товщини накипу 0,5 мм досягатиме 2,4 рази проти чистої поверхні. Таким чином, ефективність теплопередачі за присутності антискаланта буде вищою і продуктивність роботи теплообмінного обладнання не буде знижуватись.

## ВИСНОВКИ

Запропоновано методики дослідження накипоутворення в умовах, близьких до роботи водогрійного 95°C і парового 100°C котлів з регульованим підживленням у проточних комірках, що дозволило отримати питому швидкість накипоутворення 0,23 і 0,30 мг/см<sup>2</sup>·год відповідно. Встановлено, що в умовах теплообміну металеві поверхні з водою за нагріву сталеві стрічки електричним струмом швидкість накипоутворення збільшується на 23%.

Отримані функціональні залежності наростання питомої маси накипу при використанні антискалантів у твердій воді, які дозволяють прогнозувати антинакипну дію реагентів при роботі котельних установок малої потужності.

Протикорозійні властивості накипу, осадженого у воді з антискалантами, дещо знижуються через меншу товщину і більшу порувану структуру. За присутності антискалантів швидкість корозії вища порівняно з корозією під шаром накипу без антискалантів і знаходиться в межах 0,01...0,03 мм/рік, які не перевищують нормативний показник 0,05 мм/рік.

Запропоновано методику і пристрій для оцінки відносної теплопровідності накипу за зміною часу теплопередачі через зразок металу без накипу та з накипом.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Правила будови і безпечної експлуатації парових котлів з тиском пари не більше 0,07 МПа (0,7 кгс/см<sup>2</sup>), водогрійних котлів і водопідігрівачів з температурою нагріву води не вище 115°C. – К.: Державний нормативний акт про охорону праці. ДНАОП 0.00.-1.26-96, 1996. – 128 с.
2. Очистка теплообменников: способы удаления накипи. [Електронний ресурс]: URL : <http://tehgidro.com.ua/pages.php>.
3. Энциклопедия теплоснабжения. Отложения и абразивный износ. [Електронний ресурс]: URL : <http://www.rosteplo.ru/>
4. Пагер С., Герасименко Ю. Ингибиторна дія накипу, що формується в ультразвуковому полі на теплообмінній поверхні // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2012. – Спецвип. № 9. – С. 272–278.