

*Георгій ВАСИЛЬЄВ, Світлана ВАСИЛЬЄВА, Андрій НОВОСАД,  
Юрій ГЕРАСИМЕНКО*

**МЕТОДИЧНІ АСПЕКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ТА  
АНАЛІЗУ ПРОТИКОРОЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАРБОНАТНОГО ОСАДУ  
В УЛЬТРАЗВУКОВОМУ ПОЛІ**

*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»  
пр. Перемоги, 37, корп. 4, м. Київ, 03056. E-mail: vassilyev@volicable.com*

*Georgii VASYLIEV, Svitlana VASYLIEVA, Andriy NOVOSAD, Yuriy GERASYMENKO*

**METHODICAL ASPECTS OF THE FORMATION AND INVESTIGATION  
ANTICORROSION PROPERTIES OF CARBONATE SCALE IN ULTRASOUND FIELD**

*National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"  
37, Peremogy Avenue, build. 4, Kyiv, 03056, Ukraine. E-mail: vassilyev@volicable.com*

**ABSTRACT**

The modern literature on methods of formation of carbonate scales on the steel surface and investigation its crystallization processes and properties of the formed layer are discussed. The methods of ultrasonic energy introduction in the crystallization zone and its impact on the properties of the formed scales are analysed. The benefits of the electrochemical hydrocarbon equilibrium shift method to accelerate the formation of carbonate scales on the steel surface are pointed out.

The laboratory installation for carbonate scale formation on the steel surface under cathodic polarization is developed. It is shown that using the developed installation the anticorrosive properties of carbonate scales can be studied during the formation process under different conditions: solution composition, temperature, hydrodynamic conditions, presence of ultrasonic field. To apply the ultrasonic energy US generator was developed operating at a frequency of 27.5 kHz with output power up to 300 W. The design and principle of the ultrasound generator are described. Cathodic current dependences vs. time were obtained in the conditions of formation of carbonate sediment and the presence of ultrasonic field with several intensities. It is shown that ultrasound increases the oxygen reduction current on freshly treated steel surface and accelerates the formation of the protective layer.

**KEY WORDS:** *carbonate scale; cathodic polarization, ultrasound; corrosion protection; laboratory installation.*

**ВСТУП**

Надійна експлуатація теплообмінного обладнання потребує проведення заходів із підготовки теплоносіїв перед нагріванням. Наявність розчиненого у воді кисню призводить до пришвидшеної корозії поверхні теплообміну. Висока концентрація солей твердості води – до утворення накипу на теплообмінній поверхні, що знижує ефективність теплообміну та призводить до перевитрати теплоносія. Чинними нормативними документами регламентовано допустимі концентрації кисню (до 0,05 мг/дм<sup>3</sup>) та солей твердості (до 0,02 ммоль/дм<sup>3</sup>). На сьогодні передбачені традиційні методи водопідготовки – деаерування для вилучення кисню та натрій-катіонування для зниження твердості води [1]. Альтернативою традиційним методам захисту є підхід, заснований на використанні протикорозійних властивостей накипу на поверхнях теплообміну [2, 3]. Встановлено [3], що шар накипу товщиною до 0,5 мм здатен знижувати швидкість корозії до нормативних величин згідно з СОУ [4] – 0,05 мм/рік.

Перспективним підходом до посилення протикорозійних властивостей карбонатного осаду є введення у зону кристалізації ультразвукової енергії [5]. Осад карбонату кальцію, що формується в ультразвуковому полі, є більш щільним. Товщина такого осаду, яка необхідна для зниження швидкості корозії до 0,05 мм/рік, становить лише 0,2 мм. Подальші дослідження необхідні для визначення параметрів ультразвукового опромінення для формування захисних карбонатних осадів.

## ОБҐРУНТУВАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО МЕТОДУ ДЛЯ ОТРИМАННЯ НАКИПУ НА СТАЛЕВІЙ ПОВЕРХНІ

Для дослідження захисних властивостей накипу в процесі його формування та впливу ультразвуку на цей процес створено різні установки [2, 3]. У роботі [3] описана установка, в якій осадження накипу відбувається на сталевих кільцях, щільно насаджених на скляну пробірку з нагрівачем всередині. Недоліком таких установок є велика тривалість експерименту: для отримання шару накипу із достатніми захисними властивостями потрібно декілька тижнів.

Перспективним напрямком досліджень процесів кристалізації карбонату кальцію є метод електрохімічного зсуву карбонатно-гідрокарбонатної рівноваги. За катодної поляризації сталі у воді відбувається відновлення розчиненого у воді кисню та виділення водню [6].

На відміну від термічної дисоціації, процес електрохімічного формування карбонату кальцію значно легше контролюється шляхом регулювання густини катодного струму. Даний метод широко використовується при дослідженні впливу солей твердості на катодний захист металів у високомінералізованих середовищах і морській воді [7-9]. Дослідження проводять за триелектродною схемою у потенціостатичному режимі. Робочий електрод виготовляють у формі обертового диска або циліндра. Допоміжний електрод – платинова пластина або сітка. Електрод порівняння – каломельний.

Основними перевагами даного методу є можливість оцінки захисних властивостей осаду в процесі формування за величиною струму та коротка тривалість експерименту, отримання шару осаду з достатніми захисними властивостями можна досягти за 3...4 години.

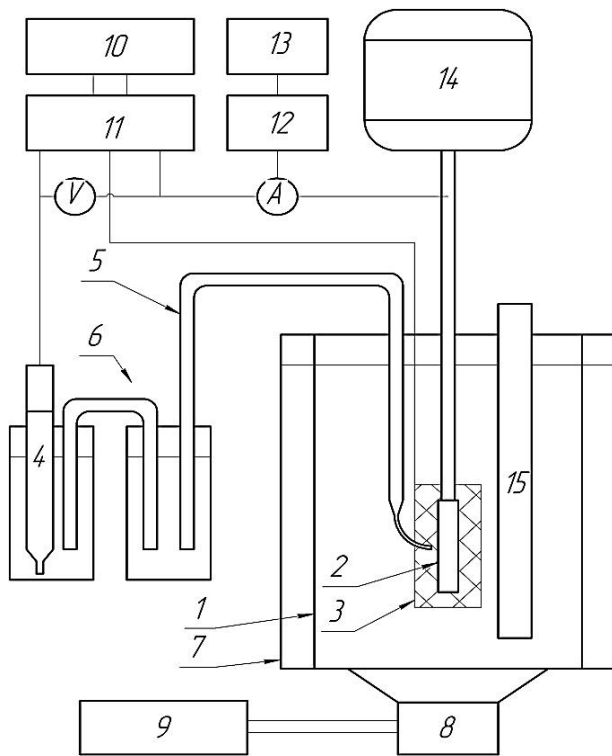
### РОЗРОБКА ЛАБОРАТОРНОЇ УСТАНОВКИ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ КАРБОНАТНИХ ОСАДІВ

Для дослідження захисних властивостей накипу на сталевій поверхні у процесі його формування та впливу на цей процес ультразвуку нами обрано електрохімічний метод зсуву вуглекислової рівноваги. Для реалізації даного методу розроблено лабораторну установку (рис. 1). В якості ємності для проведення досліджень було використано скляну комірку об'ємом 1 дм<sup>3</sup>. Комірку заповнювали робочим середовищем: водогінною або модельною водою. Основним катодним процесом при потенціостатуванні є відновлення кисню. Струм відновлення залежить від концентрації кисню у воді, а тому перед кожним дослідом через розчин барботували повітря від компресора впродовж 30 хв.

Кристалізацію карбонату кальцію проводили на електроді із маловуглецевої сталі марки Ст3. Електрод виготовляли у формі циліндра довжиною 30 і діаметром 6 мм. Поверхню електрода перед дослідом зачищали наждаковим папером або полірували. Знежирювали пастою соди, травили у розчині 200 г/дм<sup>3</sup> HCl і висушували в потоці теплого повітря. Для визначення маси сформованого карбонатного осаду електрод зважували на аналітичній вазі з точністю до 0,0001 г.

Постійні гідродинамічні умови створюються за рахунок обертання робочого електрода. Робочий електрод 2 нагвинчували на тримач, який приводився в рух електродвигуном 14. Швидкість обертання електрода становить 5 с<sup>-1</sup>. Для передачі струму до електрода застосовується графітова щітка. Допоміжний електрод 3 – платинова сітка з геометричною площею 10 см<sup>2</sup>. Електрод порівняння – насичений хлоридсрібний ( $E = 0,2 \text{ В/ННН}$ ). Як джерело струму для робочого електрода використано свинцево-кислотний акумулятор 10.

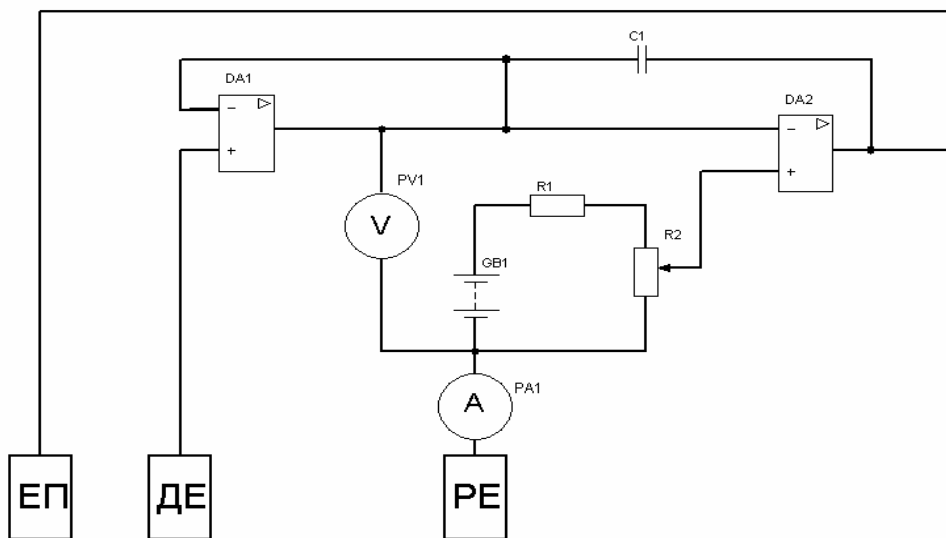
Для підтримання постійного потенціалу робочого електрода розроблено потенціостат на операційних підсилювачах TLC 272 (рис. 2). Підсилювач DA2 підтримує постійну напругу між робочим електродом та електродом порівняння. Зворотний зв'язок у схемі реалізовано з використанням допоміжного електрода, який підключений через буферний підсилювач DA1 до інвертуючого входу DA2. Буферний підсилювач має великий вхідний опір, тому його вхідний струм можна вважати рівним нулю. Також буферний підсилювач DA1 запобігає шунтуванню електрохімічної комірки внутрішнім опором вольтметра. Отже, підсилювач DA2 завдяки підтримці однакових потенціалів на своїх входах змінює струм між робочим електродом та електродом порівняння, стабілізуючи напругу між ними за рахунок зворотного зв'язку, реалізованого через допоміжний електрод. Враховуючи, що напруга є різницею потенціалів, потенціал робочого електрода залишається стабільним.



**Рис. 1.** Схема лабораторної установки для дослідження захисних властивостей карбонатного осаду в процесі його формування в ультразвуковому полі: 1 – скляна комірка; 2 – робочий електрод; 3 – допоміжний електрод (платинова сітка); 4 – електрод порівняння; 5 – капіляр Лугіна; 6 – сольовий місток; 7 – ультразвукова ванна; 8 – ультразвуковий випромінювач; 9 – генератор ультразвуку; 10 – джерело струму (акумулятор); 11 – потенціостат; 12 – аналогово-цифровий перетворювач; 13 – ПК; 14 – електродвигун; 15 – електронагрівач з терморегулятором.

**Fig. 1.** The scheme of the laboratory installation for the investigation of the protective properties of carbonate scales in the process of their formation in the ultrasonic field: 1 – a glass cell; 2 – working electrode; 3 – auxiliary electrode (platinum grit); 4 – reference electrode; 5 – Lugin capillary; 6 – salt bridge; 7 – ultrasonic bath; 8 – ultrasonic horn; 9 – ultrasound generator; 10 – current source (battery); 11 – potentiostat; 12 – analog-to-digital converter; 13 – PC; 14 – electric motor; 15 – electric heater with thermostat.

Струм через робочий електрод відповідає струму катодного відновлення кисню. Зміна струму катодного відновлення кисню з часом, внаслідок формування карбонатного осаду, автоматично реєструється на персональному комп'ютері за допомогою аналогово-цифрового перетворювача, який реєструє напругу на шунті, пропорційну вимірюваному струму.



**Рис. 2.** Електрична схема потенціостата для підтримання сталого потенціалу робочого електрода: ЕП – електрод порівняння; ДЕ – допоміжний електрод; РЕ – робочий електрод.

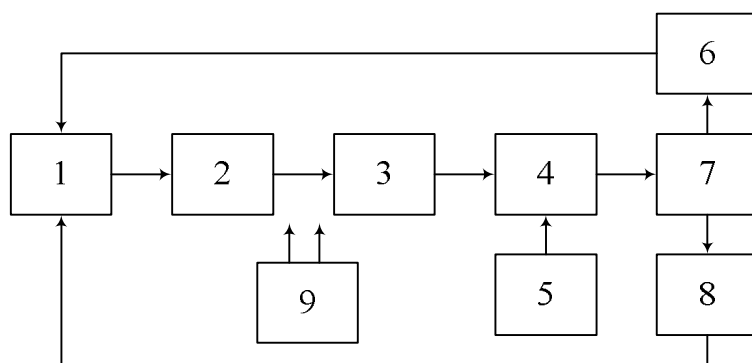
**Fig. 2.** Potentiostat electrical circuit to maintain constant potential of the working electrode: ЕП – reference electrode; ДЕ – auxiliary electrode; РЕ – working electrode.

Постійна температура в ході досліджень підтримувалась електронагрівачем, що вводився у комірку у скляній трубці. Електронагрівач підключали до мережі через терморегулятор, який підтримував задану температуру з точністю 1 °С.

Для введення ультразвукових коливань у процесі кристалізації карбонатного осаду скляну комірку 1 з робочим та допоміжним електродами (рис. 1) розташовували в ультразвуку-

ковій ванні. Проміжок між склом та корпусом ванни заповнювали дистильованою водою. До дна ванни приклеєно п'єзоелектричний випромінювач, підключений до генератора ультразвуку.

Розроблений ультразвуковий генератор (рис.3), який дозволяє використовувати ультразвукові випромінювачі з робочою частотою 27,5 кГц, а також змінювати підведену до них потужність у межах 20-100 % від максимальної вихідної потужності, яка становить близько 300 Вт. Генератор формує послідовність збуджуючих імпульсів напруги, що перетворюються п'єзоелектричним випромінювачем у механічні коливання.



**Рис. 3.** Структурна схема УЗ

генератора: 1 – фазовий детектор; 2 – генератор імпульсів; 3 – драйвери силових ключів; 4 – силові ключі; 5 – джерело силового живлення; 6, 8 – вимірювально-узгоджувальні схеми; 7 – п'єзоелектричний випромінювач.

**Fig. 3.** Block diagram of the ultrasonic generator: 1 – phase detector; 2 – pulse generator; 3 – power switches drivers; 4 – power key; 5 – source of power supply; 6, 8 – measuring-matching scheme; 7 – piezoelectric horn.

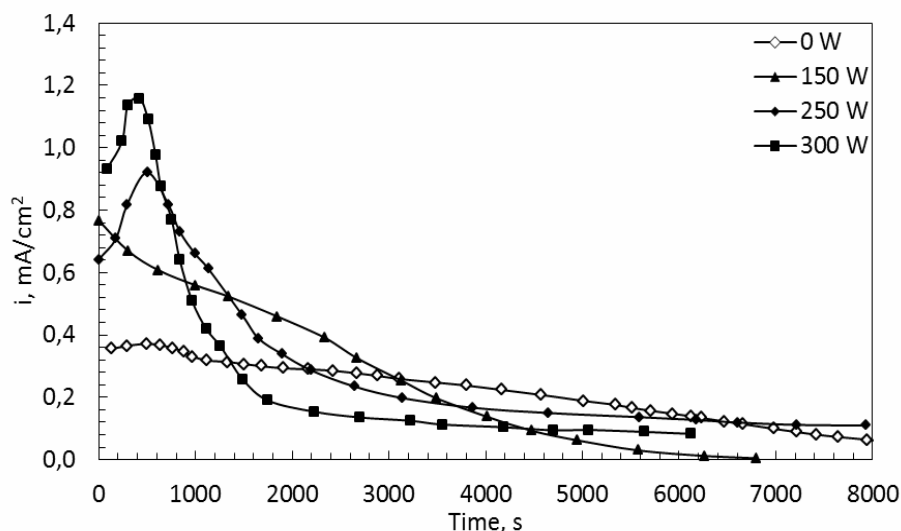
Імпульси з генератора 2 надходять на драйвери силових ключів 3, які формують імпульси керування силовими ключами 4. Силові ключі 4 комутують напругу джерела силового живлення 5, внаслідок чого формуються потужні імпульси збудження, що подаються на п'єзоелектричний випромінювач 7. П'єзоелектричні випромінювачі є резонансними системами, частота яких залежить від зовнішніх факторів та акустичного опору середовища. Для забезпечення збудження випромінювача 7 на резонансній частоті у генераторі реалізовано систему фазового автоматичного підстроювання частоти. Її основу складає фазовий детектор 1, який порівнює фазу струму з фазою напруги на випромінювачі. Ці струм і напруга подаються на фазовий детектор 1 через відповідні вимірювально-узгоджувальні схеми 6 і 8. Якщо зсув фаз між струмом через випромінювач і напругою на випромінювачі дорівнює нулю, генератор працює на резонансній частоті. Якщо ця умова не виконується, фазовий детектор 1 формує напругу помилки, що подається на генератор 2. Пропорційно напрузі помилки генератор 2 змінює частоту генерованих вихідних імпульсів. Потужність сигналу збудження можна регулювати, змінюючи напругу джерела силового збудження 5. Для живлення інших елементів схеми призначене малопотужне джерело живлення 9.

## ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Проведення експерименту полягало у катодній поляризації робочого електрода з одночасною рестрацією струму відновлення кисню у різних досліджуваних умовах: водогінна або модельна вода, певна температура, швидкість обертання робочого електрода, задані інтенсивність і частота ультразвукових коливань.

Аналіз отриманих хроноамперограм (рис.4) дозволяє оцінити кінетику формування захисного шару, його захисні властивості та їх зміну при збільшенні інтенсивності ультразвуку. Порівняння максимальних густин струму при різних потужностях показує, що ультразвукова кавітація інтенсифікує процес доставки кисню у 3 рази при максимальній потужності 300 Вт. Подальший хід кривих показує, що зростання потужності коливань призводить до пришвидшення формування карбонатного осаду на поверхні сталі: густина струму 0,2 мА/см<sup>2</sup> досягається за 5000 с без ультразвуку та за 1500 с при максимальній потужності ультразвуку.

Таким чином, розроблена установка дозволяє формувати карбонатні осади в різних умовах (температура, гідродинамічний режим, вихідна шорсткість поверхні, наявність ультразвукового поля та кавітації), а також вивчати їх захисні властивості в процесі формування.



**Рис. 4.** Хроноамперограми сталевго електрода в умовах формування осаду  $\text{CaCO}_3$  за різної потужності ультразвуку; температура  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , швидкість обертання електрода  $5\text{ s}^{-1}$ , потенціал  $-0,9\text{ V/NHE}$ .

**Fig. 4.** Current-time curves of the steel electrode in the conditions of  $\text{CaCO}_3$  scale formation at different ultrasound power;  $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , rotation speed of the electrode  $5\text{ s}^{-1}$ , working electrode potential  $-0,9\text{ V / NHE}$ .

## ВИСНОВКИ

Розроблено лабораторну установку для вивчення захисних властивостей осаду карбонату кальцію у процесі формування. Робочий електрод установки – обертовий сталевий циліндр, який катодно поляризується у досліджуваному середовищі. Для підтримання катодного потенціалу розроблено лабораторний потенціостат, а для досліджень впливу ультразвуку – генератор.

Проведені випробування розробленої установки та отримані хроноамперограми сталевго електрода в умовах формування осаду  $\text{CaCO}_3$  за різної потужності ультразвуку. Результати досліджень показали, що установка відповідає поставленим вимогам і дозволяє вивчати захисні властивості карбонатних осадів в процесі формування.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Правила технічної експлуатації теплових установок і мереж / Мінпаливенерго України Редакція від 16.03.2007 // Офіційний вісник України № 17, стор. 177, стаття 689.
2. Герасименко Ю.С., Пагер С.М., Васильєв Г.С. Протикорозійні властивості накипу на сталевих поверхнях теплообміну // Фізико-хімічна механіка матеріалів.– 2010. – Спец. вип. № 8. – С. 727-733.
3. Герасименко Ю.С., Пагер С.М. Інгібіторна дія накипу, що формується в ультразвуковому полі на теплообмінній поверхні // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2012. – № 9. – С. 272-278.
4. Системи централізованого господарсько-питного водопостачання та комунального теплопостачання. Захист протикорозійний. Загальні вимоги та методи контролювання: СОУ ЖКГ 41.00-35077234.010:2008 – СОУ ЖКГ 41.00-35077234.010:2008. – [Чинний від 14.04.2008]. – К. ДП «УкрНДНЦ», 2008. – 16 с. – (Стандарт організації України).
5. Невструева Е.И., Романовский И.М., Сергеева К.Я. О влиянии ультразвука на процесс накипеобразования // Инж.-физ. журнал. – 1996. – Т. 24, № 1. – С. 68-72.
6. Deslouis C. et al. Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques — I. Deposit of  $\text{CaCO}_3$  without  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  // *Electrochimica Acta*. – 1998. – Т. 43, № 12. – С. 1891-1901.
7. Barchiche C., Deslouis C., Gil O. Characterisation of calcareous deposits by electrochemical methods: role of sulphates, calcium concentration and temperature // *Electrochimica Acta*. – 2004. – Vol. 49, № 17-18. – P. 2833-2839.
8. Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process / C. Gabrielli, G. Maurin, G. Poindessous, et al // *Journal of Crystal Growth*. – 1999. – Vol. 200, № 1-2. – P. 236-250.
9. Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: 2-deposit of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  without  $\text{CaCO}_3$  / Deslouis C., Festy D., Gil O., et al. // *Electrochimica Acta*. – 2000. – Vol. 45, № 11. – P. 1837-1845.