

CaCO₃ 结垢过程控制机理分析

邢晓凯¹, 荆冬锋²

(1. 中国石油大学(北京)城市油气输配技术北京市重点实验室, 北京 102249;

2. 青海油田采油三厂, 青海 茫崖 816400)

摘 要: 为了掌握结垢过程的控制机理, 通过分析 CaCO₃ 在换热面上的结垢过程, 得到了控制结垢过程的阻力关系式。计算结果表明: 流速越大, 过饱和度越小, 结垢过程越易为表面反应所控制; 流速越小, 过饱和度越大, 结垢过程越易为对流传质所控制, 且往往发生在液壁温差较大, 壁温较高的情况下。垢层生长过程中, 在恒壁温条件下, 对流传质与表面反应共同控制的结垢过程可能转变为只由表面反应控制结垢过程; 在恒热流条件下, 控制机理没有变化。

关 键 词: CaCO₃; 结垢; 对流传质; 表面反应

中图分类号: TQ085 文献标识码: A

引 言

目前, 90% 以上的换热设备都存在着不同程度的污垢问题^[1]。1992 年日本、德国、英国及美国等发达国家由污垢带来的损失均高达当年国内生产总值的 0.25%^[2]。一般认为, 污垢组分在换热面上的结晶分两步进行, 首先是成垢离子向换热表面的运移, 继而在换热表面发生化学反应形成污垢。为了制定抑垢对策, 先弄清哪一个步骤起主导作用, 然后控制结垢过程, 为此人们进行了大量的实验研究。

Helalizadeh 研究了换热器表面上碳酸钙和硫酸钙混合盐的沉积过程^[3], 发现在低流速 (1 m/s) 下, 结垢被扩散传质过程所控制, 认为低流速对应的传质边界层厚度较大, 对流传质成为影响结垢的主要因素, 而当流速增大到一定范围, 结垢过程将转由表面反应所控制。Najibi 对碳酸钙在流动过冷沸腾条件下的结垢过程进行研究^[4], 同样发现结垢速率受不同的结垢机理所控制, 取决于流体流动速度和表面温度。Hasson 在层流薄膜真空蒸发器中的碳酸钙结垢实验中发现结垢过程为对流传质所支配^[5-6]; 作者对环形空间恒热流密度条件下碳酸钙结垢过程研究同样发现^[7], 结垢过程受钙离子和碳酸氢根离子的扩散所支配。Andritsos 等人在管式换

热器结垢实验研究中^[8], 在高 pH 值 (10.5), 高过饱和率 (15.5) 时, 在较宽的流速范围 (0.43 ~ 2.35 m/s) 内, 得出了污垢热阻随流速的增大而增大的结论。他们认为, 存在一个临界过饱和率, 当溶液的过饱和率低于临界值, 成垢过程为表面反应所控制, 溶液的过饱和率高于临界值时, 成垢过程为扩散传质所控制, 但是文献没有给出影响这一临界过饱和率的影响因素和它的适用范围。

尽管众多学者从实验角度对碳酸钙结垢过程的控制机理进行了研究, 但囿于各自的实验条件, 得到的结论不尽相同。而迄今为止未见对结垢过程控制机理的理论研究文献。本文拟从结垢过程的对流传质阻力和表面反应阻力的关系出发, 对此进行探讨。另一方面, 各文献均隐含了这样一个认识, 即一旦固定实验条件, 结垢过程的控制机理就确定了, 并且不会随结垢过程发生变化, 作者认为这一结论值得商榷, 并对此问题进行了研究。

1 结垢过程的阻力公式

1.1 公式推导

碳酸钙在换热面上的结晶过程分两步进行, 首先是成垢组分向换热表面上的迁移, 表述为:

$$\Phi = \beta(\rho_b - \rho_s) \quad (1)$$

其次是成垢组分在表面上的化学反应, Nancollas 和 Reedy 根据实验得出 CaCO₃ 结晶生长的动力学方程式为^[9-10]:

$$\Phi = K(\rho_s - \rho_e)^2 \quad (2)$$

式中: Φ —垢沉积速率, kg/(m²·s); β —传质系数, m/s; K —表面反应速度常数, m⁴/(kg·s); ρ_b —溶液的质量浓度, mg/kg; ρ_s —溶液和结垢表面的交界面处的质量浓度, mg/kg; ρ_e —表面温度下溶液的饱和质量浓度, mg/kg;。

收稿日期: 2006-08-14; 修订日期: 2006-11-02

基金项目: 国家“973”重大经费基金资助项目 (G2000026304)

作者简介: 邢晓凯 (1970-) 男, 河北昌黎人, 中国石油大学(北京)副教授, 博士

由式(1)和式(2)可以得到:

$$\Phi = \frac{\rho_b - \rho_e}{1/\beta + 1/[K(\rho_s - \rho_e)]} \quad (3)$$

公式(3)中, 分子浓度差($\rho_b - \rho_e$)为结垢过程的推动力, 分母为结垢过程阻力, 该阻力由 2 项组成, 前者为对流传质阻力, 后者为表面反应阻力。不难理解, 当 $1/\beta \ll 1/[K(\rho_s - \rho_e)]$ 时, 表面反应阻力可以忽略, 成垢过程为对流传质所控制, 当 $1/\beta \ll 1/[K(\rho_s - \rho_e)]$, 成垢过程为表面反应所控制, 令:

$$\theta = \frac{1/\beta}{1/\beta + 1/[K(\rho_s - \rho_e)]} = \frac{K(\rho_s - \rho_e)}{\beta + K(\rho_s - \rho_e)} \quad (4)$$

定义 $\theta < 0.05$, 即对流传质阻力占整个结垢阻力的比例不到 5% 时, 结垢过程为表面反应所控制; $\theta > 0.95$ 时, 对流传质控制结垢过程。

1.2 各参数的确定

溶液中的电解质浓度 ρ_b 和过饱和度的关系为:

$$\rho_b = 100 \sqrt{S \cdot K_{SP}} \quad (5)$$

式中:

$$S = \frac{\rho(\text{Ca}^{2+}) \cdot \rho(\text{CO}_3^{2-})}{K_{SP}} \quad (6)$$

式中: K_{SP} —换热表面温度所对应的溶度积, mol^2/L^2 , 由文献 [1] :

$$K_{SP} = e^{4353/T_s - 33.16} \quad (7)$$

垢层表面处的电解质浓度 ρ_s 可由式(1)和式(2)联立计算得到:

$$\rho_s = \frac{(2K\rho_e - \beta) + [(\beta - 2K\rho_e)^2 - 4K(K\rho_e^2 - \beta\rho_b)]^{1/2}}{2K} \quad (8)$$

式中:

$$K = A^0 e^{E/R_g T_s} \quad (9)$$

式中: A^0 —常数; E —电解质晶化表面反应的活化能; R_g —通用气体常数; T_s —换热表面温度, K。对于碳酸钙, 文献 [6] 通过试验给出, $A^0 = 3.4386 \times 10^{17}$, $\frac{E}{R_g T_s} = \frac{10455}{T_s}$, 注意到文献中 K 的单位为 $\text{cm}^4/(\text{g} \cdot \text{s})$, 需要换算。

对流传质可由 Schmidt 公式计算^[12]:

$$\beta = 0.023\nu Sc^{-2/3} Re^{-0.17} \quad (10)$$

式中: ν —主流流体速度, m/s ; Re —雷诺数; $Sc (= \nu/D_T)$ —Schmidt 数, 其中 ν 为流体的运动粘度, m^2/s , D_T 为碳酸钙在水中的分子扩散系数, m^2/s , 可以由下式估算^[11]:

$$D_T = 1.68 \times 10^{-14} T_b / \mu \quad (11)$$

式中: T_b —主流流体温度; μ —主流流体温度对应的

电解质溶液的动力粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

2 结垢过程的控制机理分析

将式(5)~式(10)代入式(4)即可计算得到对流传质阻力在整个结垢阻力中的比例。

管径(d)为 0.1~0.5 m; T_b 为 10~50 °C; $T_w = T_b + (0.1 \sim 120) \text{ } ^\circ\text{C}$; S 为 2~10; ν 为 0.2~2 m/s 。用计算机编程计算出不同 ν 、 d 和 S 下, 结垢过程由表面反应控制, 由对流传质控制或由二者共同作用所对应的温度范围。

经分析可知, 相对于 ν 和 S 的影响而言, d 的影响较小, 这里予以忽略, 计算均取 0.1 m。

2.1 流速和过饱和度对表面反应控制区域的影响

令 $\theta = 0.05$, 可以得到表面反应控制曲线, 控制曲线和斜率为 1 的直线所组成的左下方区域即为表面反应控制的温度区域。

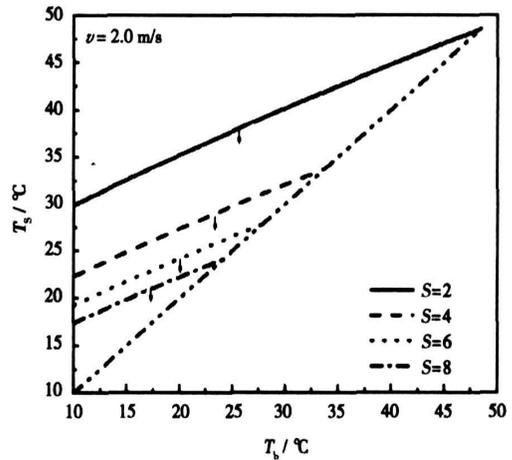


图 1 过饱和度对表面反应控制区域的影响

图 1 给出了 $\nu = 2.0 \text{ m/s}$, 不同 S 条件下, 表面反应的控制范围。可以看出, 随着 S 的减小, 表面反应的控制区域增大; 图 2 给出了 $S = 2$ 、不同 ν 条件下, 表面反应的控制范围。可以看出, 随着 ν 的增大, 表面反应的控制区域增大。

综合图 1 和图 2 可以看出, S 越小、 ν 越大时, 表面反应控制结垢过程所对应的温度区域增大。并且在较高的流速 ($\nu = 2 \text{ m/s}$), 较低的过饱和度 ($S = 2$) 时, 控制区域涵盖了普通换热器的部分温度范围。

2.2 不同流速和过饱和度下, 对流传质的控制区域

令 $\theta = 0.95$, 可以得到对流传质控制曲线, 控制曲线的上方区域即为对流传质控制的温度区域。

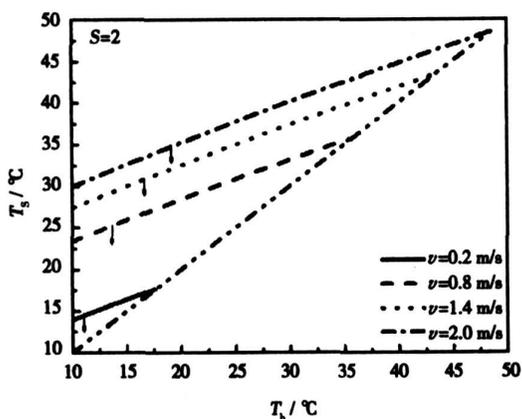


图2 流速对表面反应控制区域的影响

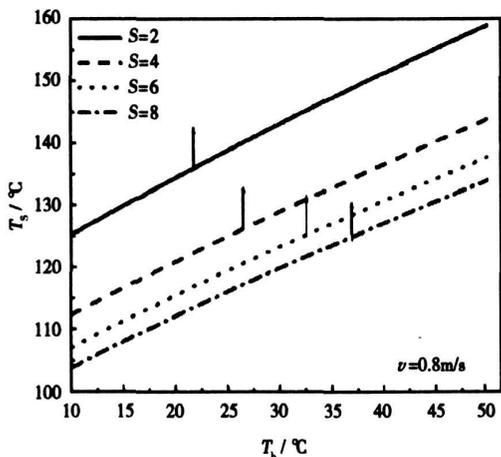


图3 过饱和度对对流传质控制区域的影响

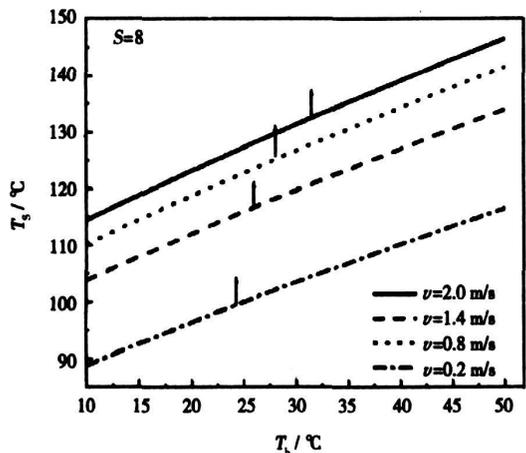


图4 流速对对流传质控制区域的影响

图3给出了 $v=0.8\text{ m/s}$, 不同 S 条件下, 对流传质的控制范围。可以看出, 随着 S 的增大, 对流

传质控制区域增大。

图4给出了给出了 $S=8$, 不同 v 条件下, 对流传质的控制范围。可以看出, 随着 v 的减小, 对流传质的控制区域增大。

综合图3和图4可以看出, S 越大、 v 越小时, 对流传质控制结垢过程所对应的温度区域增大。也可看出, 对流传质所对应的控制区域, 液壁温差较大, 壁温较高, 往往存在于蒸发器或电加热器的结垢过程中, Hasson 也正是在这种实验条件下得到了对流传质控制结垢过程的结论^[5]。

3 结垢过程控制机理的变化

在垢层生长过程中, 由于污垢的生成, 结垢表面由初始时的金属壁面变为垢层的外壁面, 垢层表面温度可能发生变化。结垢表面温度的变化势必影响到结垢过程中的对流传质和表面反应。所以下面给出垢层表面温度随垢层厚度的变化, 进而分析对结垢过程控制机理的影响。在工程实际中, 加热壁面的热条件可能是多种多样的, 但是最典型的情况有两种, 即恒壁温的条件和恒热流的条件。

3.1 恒壁温条件下结垢过程控制机理的变化

恒壁温加热的管段管内径为 d_1 , 在时间 $t=0$ 时, 圆管内壁面突然与流体接触发生换热并结垢。水的进口温度结垢过程中保持不变, 始终为 T_{in} , 流体出口温度为 T_{out} , 污垢表面温度为 T_s , 流体质量流量为 m , 流体的比热容为 c_p 。在时间为 t , 垢层厚度为 δ 时, 则流通直径为 $d_2=d_1-2\delta$ 。为了使问题简化, 假定: (1) 污垢沉积层沿管内壁圆周方向是均匀分布的; 在管段不长, 管段两端温差不大的情况下, 假设垢层沿轴向也是均匀分布的, 即污垢沉积层厚度 δ 只随结垢时间变化, 和位置无关。(2) 假定垢层表面温度 T_s 沿轴向不变, 在管段不长, 管段两端流体温差不大的情况下, 取一平均的 T_s 是可以的。(3) 污垢导热系数为 λ_f 、流体与垢层表面间的换热系数为 h , 均在结垢过程中保持常数。(4) 污垢沉积的化学反应热忽略不计。

虽然结垢是一个传热与流动的不稳定过程, 但是由于结垢过程非常缓慢, 可以认为其是由若干准稳态过程组成。壁面至流体单位管长的传热量为:

$$(T_w - T_b) / [1 / (\pi d_2 h) + \ln(d_1 / d_2) / (2\pi \lambda_f)] = m c_p (T_{out} - T_{in}) \tag{12}$$

式中: T_b —管内流体主流温度, 管内流体升温不高时可取算术平均温度:

$$T_b = (T_{in} + T_{out}) / 2 \tag{13}$$

将式(12)和式(13)联立, 可以计算出任意垢层厚度下的 T_b 和 T_{out} 。

对于准稳态传热, 有如下式:

$$(T_w - T_b) / [1 / (\pi d_2 h) + \ln(d_1 / d_2) / (2\pi\lambda_f)] = \pi d_2 h (T_s - T_b) \quad (14)$$

由式(14)可以计算出任意垢层厚度 δ 下的污垢表面温度 T_s 。将式(12)~式(14)联立, 可以计算出不同污垢热阻条件下的 T_s 和 T_b 。

取 $\lambda_f = 2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, $S = 4$, $d_1 = 0.1 \text{ m}$, $v = 2 \text{ m/s}$, $T_w = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{in} = 34 \text{ }^\circ\text{C}$, $h = 9000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$

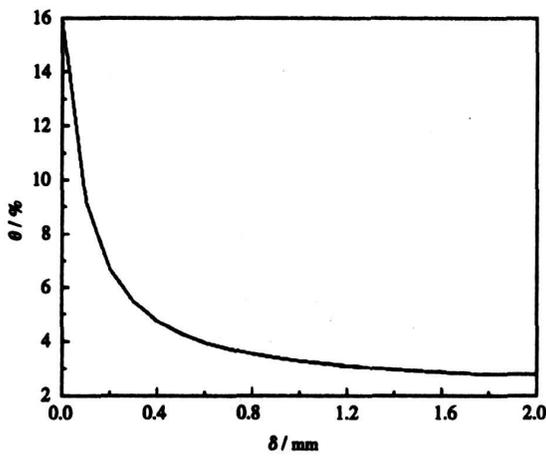


图5 θ 值随 δ 的变化

图5给出了 θ 值随着垢层厚度的变化曲线, 可以看出随着污垢的生长, 对流质阻力在整个结垢阻力中所占的比例逐渐减小。结垢开始时, 对流质阻力占整个结垢阻力的16%, 对流质与表面反应共同控制着结垢过程, 垢层厚度增加到2 mm时, 对流质阻力所占比例降至3.9%, 基本上可以忽略, 此时结垢过程由表面反应控制。

3.2 恒热流条件下结垢过程控制机理的变化

在恒热流条件下, 经分析可以得出, T_s 和 T_b 随结垢过程的变化非常小, 可以忽略。所以, 随着结垢过程的进行, 控制机理没有变化。

4 结 语

(1) CaCO₃ 结垢过程的阻力由对流质阻力和表面反应阻力两部分构成, 哪一个阻力起主导作用, 取决于主流温度、结垢表面温度、溶液的过饱和率和流体流动速度。

(2) 过饱和度越小, 结垢过程越易为表面反应所控制, 即为表面反应控制的温度区域越大; 过饱和

度越大, 结垢过程越易为对流质所控制, 这与 Andritsos 等人的实验研究结论是相符的^[8], 即当溶液的过饱和率低于临界值, 结垢过程为表面反应所控制, 而溶液的过饱和率高于临界值时, 结垢过程为扩散传质所控制。

(3) 流速越小, 结垢过程越易为对流质所控制; 流速越大, 结垢过程越易为表面反应所控制。原因在于低流速对应的传质边界层厚度较大, 对流质成为影响结垢的主要因素; 而当流速增大到一定范围, 传质边界层厚度很薄, 对流质阻力可以忽略, 结垢过程将转由表面反应所控制, 这与 Najibi 以及 Helalizadeh 的实验结论是相符的^[5-6]。

(4) 垢层生长过程中, 在恒壁温条件下, 垢层表面温度逐渐降低, 对流质阻力在整个结垢过程中所占的比重逐步减小, 在有些情况下, 可能由对流质与表面反应共同控制结垢过程转变为只由表面反应控制结垢过程。在恒热流条件下, 控制机理没有变化。

参考文献:

- [1] STEINHAGEN R, STEINHAGEN H M, MAANI K. Problems and costs due to heat exchanger fouling in New Zealand industries[J]. Heat Transfer Engineering, 1993, 14(1): 19-30.
- [2] LEE S H. A study of physical water treatment technology to mitigate the mineral fouling in heat exchanger[D]. Michigan USA: Drexel University, 2002.
- [3] HELALIZADEH A, STEINHAGEN H M, JAMIALAHMADI M. Mixed salt crystallisation fouling[J]. Chem Eng Process, 2000, 39: 29-43.
- [4] NAJIBI S H, STEINHAGEN H M, JAMIALAHMADI M. Calcium sulphate scale formation during sub-cooled flow boiling[J]. Chem Eng Sci, 1997, 52: 1265-1284.
- [5] HASSON D, PERL I. Scale deposition in a laminar falling-film system[J]. Desalination, 1981, 37: 279-292.
- [6] GAZIT E, HASSON D. Scale deposition from an evaporating falling-film[J]. Desalination, 1975, 17: 339-351.
- [7] HASSON D, AVRIEL M, RESNICK W, et al. Mechanism of calcium carbonate scale deposition on heat transfer surfaces[J]. Ind Eng Chem Fund, 1968, 7: 59-65.
- [8] ANDRITSOS N. Calcium carbonate deposit formation under isothermal conditions[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1996, 74: 911-919.
- [9] REDDY M M, NANCOLLAS G H. The crystallization of calcium carbonate I, isotopic exchange and kinetics[J]. J Coll and Interfac Sci, 1971, 36: 166-172.
- [10] NANCOLLAS G H, REDDY M M. The crystallization of calcium carbonate II, calcite growth mechanism[J]. J Coll and Interfac Sci, 1971, 37: 824-830.
- [11] BOTT T R. Fouling of heat exchangers[M]. Amsterdam: Elsevier, 1995.
- [12] INCROPERA F P, DEWITT D P. Fundamentals of heat and mass transfer[M]. 4th Edition. New York: Wiley, 1996.

conical jet-flow top is formed at the peak point of the jet flow length fluctuations. This is the main reason why there emerged a difference in magnitude of the particle diameters of liquid droplets and their movement routes showed signs of wobbling. At various flow speeds, the distribution of particle diameters of the liquid droplets is in very good agreement with Rosin-Rammler distribution. The research results provide a reliable basis for controlling the distribution of particle diameters of liquid droplets resulting from atomization during the actual operation of a liquid-liquid circulating fluidized bed. **Key words:** liquid-liquid circulating fluidized bed, liquid-liquid atomization, jet flow, liquid droplet, particle diameter distribution

O₂/CO₂ 气氛下煤燃烧产物的热力学分析 = A Thermodynamic Analysis of Coal Combustion Products in O₂/CO₂ Atmosphere [刊, 汉] / LI Ying-jie, ZHAO Chang-sui, DUAN Lun-bo (Education Ministry Key Laboratory on Clean Coal Power Generation and Combustion Technology under the Southeast University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(3). — 332 ~ 335

By using ASPEN PLUS software platform, a thermodynamic simulation calculation has been conducted of coal combustion products in O₂/CO₂ atmosphere. During the calculation, a comparison has been made of the coal combustion products in O₂/CO₂ atmosphere with those in air. A study has also been performed of the impact of the combustion temperature and excess oxygen factor φ in O₂/CO₂ atmosphere on the combustion products of coal. The results of the study show that NO_x amount produced from coal combustion in O₂/CO₂ atmosphere is far less than that produced in air. With an increase of temperature and φ , NO_x amount will increase. The temperature has a very small influence on the formation of SO₂ and SO₃ amount. When φ is less than 1, SO₂ amount will increase with an increase of φ . When φ is greater than 1, the change of φ will have little influence on the formation of SO₂ amount, and SO₃ amount will slightly increase with an increase of φ . The calculation data are basically in agreement with the test results available from current literature. This shows that using ASPEN PLUS software to simulate coal combustion in a rich oxygen atmosphere is a feasible approach. **Key words:** ASPEN PLUS, O₂/CO₂ atmosphere, coal combustion process, combustion product

CaCO₃ 换热结垢过程控制机理分析 = An Analysis of the Mechanism Governing the Control of CaCO₃ Scale Formation Process [刊, 汉] / XING Xiao-kai (Key Laboratory on Urban Oil and Gas Transmission and Distribution Technology under the China State Petroleum University, Beijing, China, Post Code: 102249), JING Dong-feng (Qinghai Oil Field No. 3 Oil Production Plant, Mangya, China, Post Code: 816400) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(3). — 336 ~ 339

To gain an in-depth understanding of the mechanism involved in the control of a scale formation process, a resistance formula relating to the control of a scaling process has been identified through an analysis of CaCO₃ scale formation on heat exchange surfaces. The calculation results show that the greater the flow velocity, the lower the supersaturation degree, and the easier the scale formation process will be controlled by a surface reaction. The slower the flow velocity, the greater the supersaturation degree, and the easier the scale formation process will be controlled by convection mass transfer. Moreover, the above process tends to occur under circumstances when liquid walls have a relatively big temperature difference and a relatively high temperature. During the scale-layer growing process and under the condition of the wall temperature being a constant, the scale formation process jointly controlled by the convection mass transfer and the surface reaction may shift to one controlled only by the surface reaction. The control mechanism will remain unchanged under the condition of a constant heat flux. **Key words:** CaCO₃, scale formation, convection mass transfer, surface reaction