

pH 对换热表面黄铜碳酸钙结垢特性的影响

史雪菲, 张 华, 盛 健, 赵 萍
(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘 要: 影响换热表面上污垢的主要成份碳酸钙结垢的因素除了热流密度、流体温度、换热面温度以及流速外, 溶液的 pH 值也有着重要作用。在 35 °C、0.5 mmol/L CaCO₃ 溶液中, 通过静态反应法研究 CaCO₃ 在黄铜表面的生长特性, 通过采用称重法获得不同时间结垢重量及采用扫描电子显微镜 (SEM) 获得不同时间污垢的微观形貌, 得出 pH 对碳酸钙结垢的影响: 水质上, pH 值越高越促进结垢, 结垢诱导期越短; 表面污垢覆盖率上, pH11 黄铜大于 pH10 黄铜-晶型上, 在 pH11 下文石的比例大幅降低、主要是方解石, 而 pH10 下主要是文石。

关 键 词: 碳酸钙污垢; pH 值; 挂片实验; 污垢重量; 污垢的微观形貌; 换热表面; 黄铜

中图分类号: TK124 文献标识码: A

引 言

换热设备污垢是指与工质流体相接触的固体表面上逐渐积聚起来的固态物质 90% 以上的换热设备都存在不同程度的污垢问题^[1]。污垢在加热器表面上的沉积增加流体与传热面之间的传热热阻, 使传热效率降低, 传热阻力增大, 造成能源与经济的损失和浪费。污垢层还会减小管道的流通面积, 在流量恒定的条件下, 必然导致流速的增大。换热面上污垢的沉积还使得各种强化传热手段受到不同程度的限制。因此, 为了减少污垢带来的损失, 对污垢形成规律的基础研究和以实用为目的的阻垢研究日益为人们所重视。在实际过程中, 由于工艺条件不同、物料的物理化学性质各异、污垢的组成和特性也不同, 而不同类型的污垢又常互相混杂、交互作用, 共同沉积在换热器表面上^[2], 是一个异常复杂的过程。虽然国内外的研究者进行了大量的研究, 但迄今为止还不能对污垢的形成过程做出准确地预测。

我国换热器污垢的主要成份是碳酸钙^[3], 因此本研究采用静态反应法在 35 °C (针对冷却水塔的工况) 下^[4] 研究 pH 值对碳酸钙析晶污垢在常用换

热材料表面的生长特性的影响, 进而探讨换热表面碳酸钙析晶污垢的生长机理。

1 试验方法

采用电火花线切割 (DK7725BD 型高速电火花线切割机床) 方式, 将 0.5 mm 厚黄铜板切割成实验挂片, 用金相砂纸 (W5 (06), 1200 目) 和煤油湿磨挂片两面, 保存于煤油中, 最终尺寸 20 mm × 20 mm × 0.4 mm。实验前取出 10 片, 先用棉签擦去煤油, 再用丙酮 (AR, 化学试剂) 清洗至清洁, 使用精密电子分析天平称重并编号, 以便与结垢后挂片重量比较得到污垢重量。

用 35 °C 蒸馏水分别配制 1 mmol/L Na₂CO₃ 和 CaCl₂ (AR, 化学试剂) 溶液各 1 L, 在 2 L 烧杯中混合, 置于恒温水浴 (CH1015) 中, 将 5 枚准备好的挂片悬挂于自制的挂片悬挂架, 挂片置于烧杯的一半高度, 并将水银温度计悬挂于溶液中, 另 5 枚挂片悬挂于另一恒温水浴烧杯中, 通过加入 0.1 mol/L NaOH (AR, 化学试剂) 溶液或 0.1 mol/L HCl (AR, 化学试剂) 溶液调节 pH 值, 待达到实验要求参数时开始实验。每半小时取出一枚挂片, 用蒸馏水清洗后放入 30 °C 电热恒温鼓风干燥箱中干燥, 干燥后按编号保存于挂片盒中, 称重后用偏振光显微镜 (PL-2) 和扫描电子显微镜 (TESCAN VEGA II) 观察微观结构。

为保持实验中浓度和 pH 恒定, 采用 EDTA (C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂ · 2H₂O, AR) 络合滴定法每半小时测量一次 Ca²⁺ 浓度^[5-6], 并分别加入需要的 Na₂CO₃ 和 CaCl₂ 溶液; 使用 pH 计每半小时测量一次 pH 值, 并加入 0.1 mol/L NaOH 或 0.1 mol/L HCl 溶液。

本实验在 35 °C、0.5 mmol/L CaCO₃ 溶液中研究当 pH 值分别为 10 和 11, 黄铜挂片上的结垢特性, 为了保证实验数据的可靠性实验, 做一次重复性实

收稿日期: 2012-02-23; 修订日期: 2012-03-09

基金项目: 上海市重点学科基金资助项目 (S30503)

作者简介: 史雪菲 (1986-), 女, 河北保定人, 上海理工大学硕士研究生。

验,共 8 次实验。

2 实验结果

2.1 结垢重量

pH 值对黄铜表面结垢的影响如图 1 所示。(1) pH 值为 10 时在黄铜表面结垢诱导期是 1.5 h , pH 值为 11 时在黄铜表面结垢诱导期分别是 1.0 h , pH 值升高会缩短黄铜表面结垢的诱导期;(2) 在诱导期内结垢量没有差别,到生长期差别非常大,5 小时 pH 值为 10 时,黄铜结垢量为 0.12 mg;5 小时 pH 值为 11 时黄铜结垢量为 0.425 mg 约为 pH 值为 10 时的 4 倍,因此 pH 对结垢有重要影响影响;(3) CaCO₃析晶污垢生长分为诱导期、生长期和稳定状态 3 个阶段,在诱导期黄铜表面的生长率为 1×10^{-6} g/s , pH 值升高只略有增大;生长期生长率平均在 1.5×10^{-6} g/s , pH 值升高生长率增大。

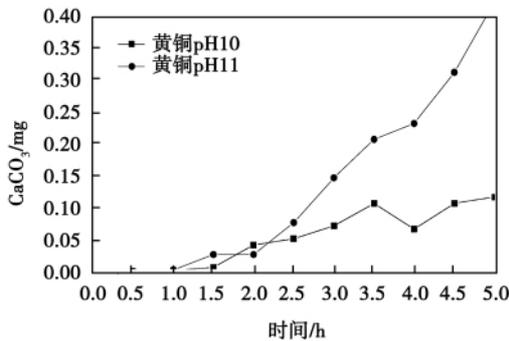


图 1 黄铜表面结垢重量变化

Fig. 1 Weight change after fouling on brass surface

在实验初期碳酸钙的重量几乎不变,甚至出现负值的原因可能有以下 3 方面:(1) 实验开始挂片上有灰尘或者油渍,在挂片侵入溶液后,灰尘和油渍进入溶液的重量大于或等于污垢的重量^[7];(2) 实验初期均相成核的速率大于异相成核的速率;(3) 两者的结合作用的结果。

2.2 微观形貌

为了从微观角度研究碳酸钙在不同 pH 值下在黄铜表面结垢特性,先后使用普通偏振光显微镜和 SEM 观察实验挂片表面结垢特性。

2.2.1 pH10 时黄铜表面 CaCO₃ 外貌

图 2 中有柳叶状文石,长 5.5 ~ 6.2 μm ,宽 1.8 ~ 3.1 μm;斜立方状方解石,长 8.4 ~ 9.5 μm ,宽 4.8 ~ 6.3 μm。文石晶体互相交错生长在一起形成团

簇,且与方解石晶体连接,方解石之间也有部分重合。在这些晶体周围没有新的晶核生成,黄铜表面仍然保持清洁,可见已经形成的晶体对周围的新晶核的生长有抑制作用。图 3 中扇形球霏石,弧度最大约 150°、交叉生长;还混合长有针状的文石,长约 4.5 μm、顶部呈现单个针状但底部已生长在一起;混合在一起的还有立方状方解石,个体较小,长 1.3 μm ,宽 0.97 μm ,此晶体团簇附近还有一个方解石晶体,长 1.5 μm ,宽 0.6 μm;此外无其它新的晶核。

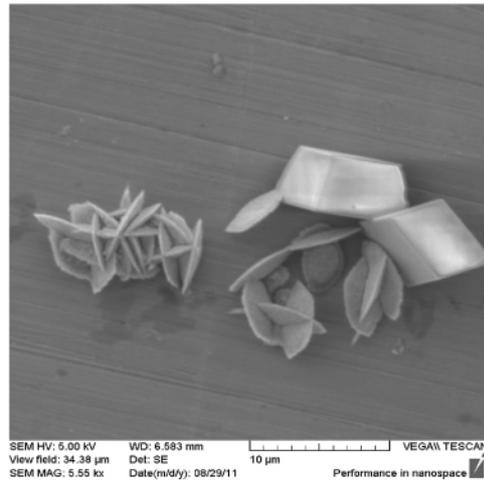


图 2 pH 值为 10 时实验 1 小时黄铜表面污垢的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphology of the foul on the brass surface when the pH value is 10 after 1 hour under the test

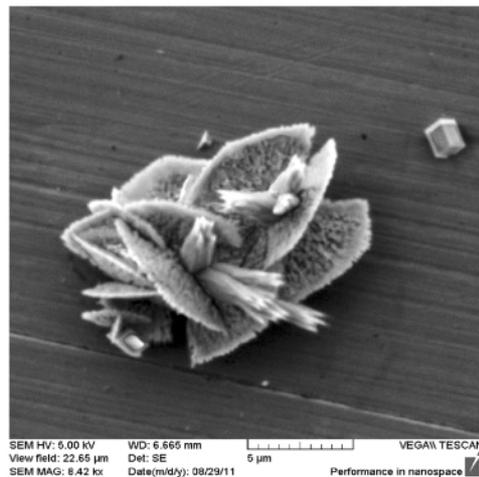


图 3 pH 值为 10 时实验 2 小时黄铜表面污垢的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphology of the foul on the brass surface when the pH value is 10 after 2 hours under the test

图 4 中大量柳叶状文石,长 13 μm ,宽 6 μm ;与文石生长在一起的两个方解石,长 13.2 μm ,宽 8.5 μm ,跟生长 1 小时相比,文石和方解石晶体都长大很多,且文石的比例很高,文石之间互相交错生长形成各种形状,但可以分解为多个柳叶状文石的组合。从另外显微图片可以看出直径大小不等(最大直径 8.2 μm)的圆盘状球霏石与上述文石共同生长,之间有重合。图 5 中针状文石生长在一起形成菊花状大晶体簇,且各簇之间相互连接还夹杂着大小的方解石,最大方解石长 18.4 μm ,宽 13.1 μm 。与生长 2 小时相比,此时方解石生长的更大、数量增多不明显;针状文石长度并未增大,但数量增幅很大。

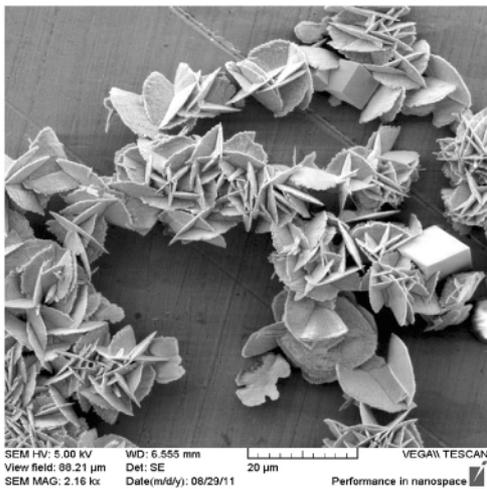


图 4 pH 值为 10 时实验 4 小时黄铜表面污垢的 SEM 形貌

Fig.4 SEM morphology of the foul on the brass surface when the pH value is 10 after 4 hours under the test

pH10 黄铜表面 CaCO_3 析晶污垢生长特性:已经形成的晶体对周围的新晶核的生长有抑制作用。斜立方状方解石数量没有明显增多,但晶体体积增大很多;文石呈现柳叶状和针状两种形状,单个晶体体积都没有增大但数量都有明显增多且是污垢的主要成份;有扇形和圆盘状球霏石,均为直径较大但厚度较薄的圆弧状晶体,数量很少。

2.2.2 pH11 时黄铜表面 CaCO_3 外貌

图 6 中片状文石,宽度 4.2 μm ,长度因生长时间不同而不同,形成宽度相同的台阶状文石晶体;圆盘状球霏石,直径为 1.6 μm ,颜色很浅,可能是刚形成还很薄。图 7 中直径 1.6 μm 圆盘状球霏石,两片从同一晶核生长出来形成约 90°的夹角;较大的晶体还有两个方解石晶体(尺寸分别为 1.2 $\mu\text{m} \times 1.1 \mu\text{m}$ 和 1.0 $\mu\text{m} \times 0.7 \mu\text{m}$) 和一个长 1.6 μm ,宽

0.5 μm 的四方柱状文石;在整个黄铜表面生长很多细长的针状文石和许多小晶核,对比 pH10 条件下黄铜表面, CaCO_3 析晶污垢生长的更多,特别是小的晶核,但晶体的体积较小,尺寸在亚微米级,黄铜表面覆盖率更大。

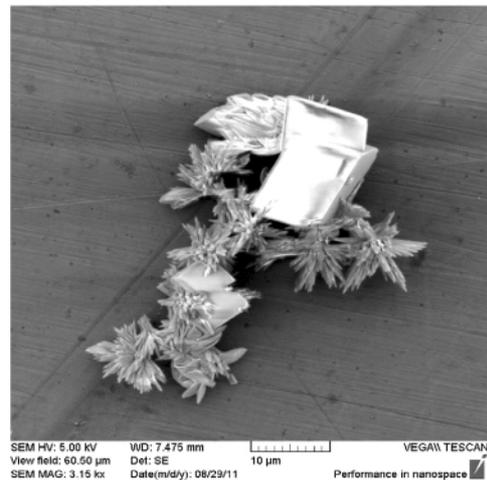


图 5 pH 值为 10 时实验 5 小时黄铜表面污垢的 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphology of the foul on the brass surface when the pH value is 10 after 5 hours under the test

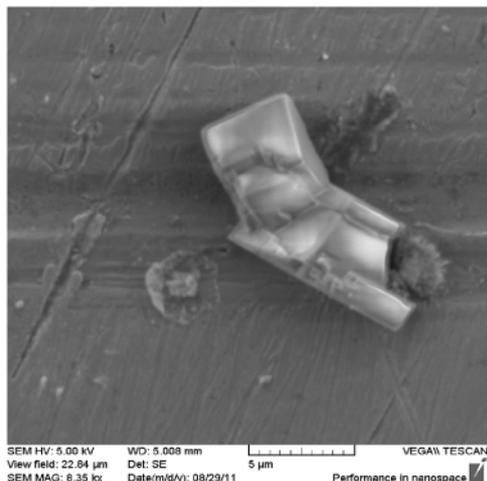


图 6 pH 值为 11 时实验 1 小时黄铜表面污垢的 SEM 形貌

Fig.6 SEM morphology of the foul on the brass surface when the pH value is 11 after 1 hour under the test

图 8 中黄铜表面已经基本被 CaCO_3 析晶污垢覆盖,只有大晶体簇之间小部分表面仍保持清洁,说明:(1) 已形成的晶体抑制附近表面新晶体的生长;(2) 在 pH 值较高的条件下 CaCO_3 析晶污垢更易形

成; (3) 由于小晶体的大量形成抑制了先出现的晶体的快速增大。晶型以体积较小的斜立方状方解石为主, 还有体积较大的哑铃状的文石(长 $12.2\ \mu\text{m}$, 宽 $6.7\ \mu\text{m}$)。图 9 中黄铜表面已完全覆盖, 晶型仍以斜立方状方解石为主, 但个体没有明显增大; 少量有哑铃状文石, 但文石体积增大很多(长 $31.2\ \mu\text{m}$, 宽 $16.0\ \mu\text{m}$)。

pH11 黄铜表面 CaCO_3 析晶污垢生长特性: pH11 下文石主要是哑铃状, 数量几乎不增多但体积明显增大; 而斜立方状方解石数量明显增多而体积略增大。黄铜表面基本已经被 CaCO_3 晶体污垢覆盖。

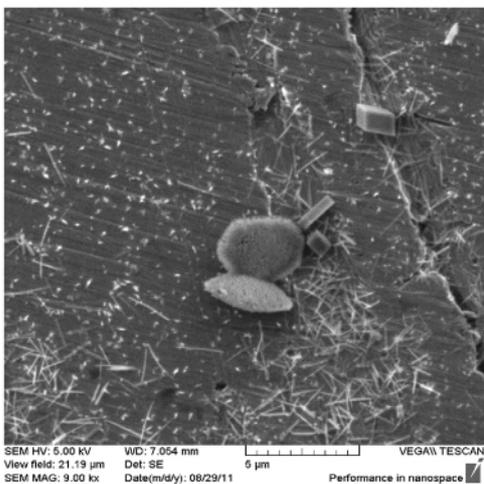


图 7 pH 值为 11 时实验 2 小时黄铜表面污垢的 SEM 形貌

Fig.7 SEM morphology of the foul on the brass surface when the pH value is 11 after 2 hours under the test

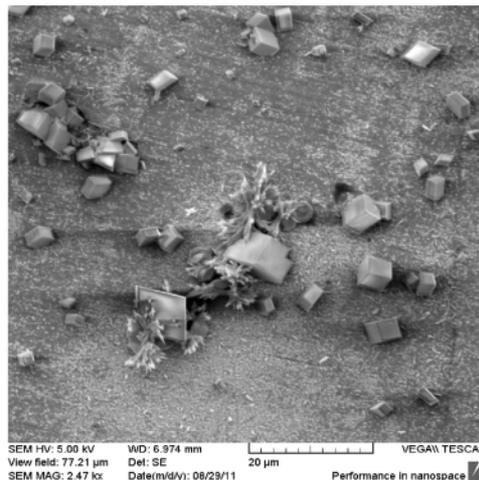


图 8 pH 值为 11 时实验 3 小时黄铜表面污垢的 SEM 形貌

Fig.8 SEM morphology of the foul on the brass surface when the pH value is 11 after 3 hours under the test

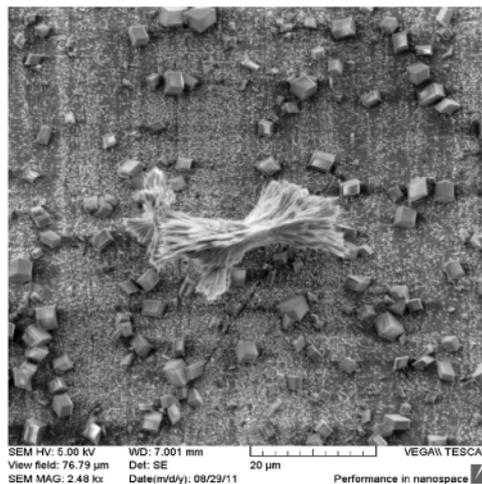


图 9 pH 值为 11 时实验 4 小时黄铜表面污垢的 SEM 形貌

Fig.9 SEM morphology of the foul on the brass surface when the pH value is 11 after 4 hours under the test

3 结论及分析

(1) 结垢量: 生长 5 小时 pH11 黄铜表面, 单位面积结垢量 $1.03\ \text{g}/\text{m}^2$; pH10 黄铜表面, 单位面积结垢量 $0.30\ \text{g}/\text{m}^2$ 。因此, 水质上 pH 值越高越促进结垢, 诱导期越短。

(2) 表面污垢覆盖率: pH11 黄铜 > pH10 黄铜, 具体描述为生长 5 h 后 pH10 黄铜表面大部分仍是清洁表面, 局部有体积很大晶体簇; pH11 黄铜表面完全被污垢覆盖但垢层很薄, 除个别体积较大文石外, 方解石晶体都较小, 表面覆盖的主要是细小的晶粒, 文献 [8] 中也获得同样的结论, 即污垢层主要是亚微米级晶粒。

(3) 晶型: CaCO_3 主要有 3 种晶型, 即方解石、文石和球霏石。方解石热力学最稳定, 另两种亚稳定, 方解石和文石在自然界中存在, 球霏石只能人工合成; 文石在换热表面上更硬更致密, 因此, 研究如何促进文石向方解石转变, 也能够降低换热器的清洗成本, 从研究中可以看出, 在 pH11 下文石的比例大幅降低, 主要是方解石, 而 pH10 下主要是文石, 但增大 pH 值会使结垢量猛增, 因此不能通过增大 pH 值的办法促进文石向方解石转变, 仍是进一步研

究的方向之一。

(4) 文献 [9 ~ 10] 指出在诱导期 CaCO₃ 晶核会迅速增多,之后生长期晶核数量不再增多而已形成的晶核不断长大,本研究中 pH10 下黄铜表面遵循此规律,可以利用此规律,并结合抑制晶体增大的办法,在此情况下达到抑垢的目的。但在 pH11 下黄铜表面晶体的生长特性是一直有大量新晶核产生,同时已形成的晶体不断长大并连接形成污垢层。

4 结束语

上述为 pH 对换热表面黄铜碳酸钙结垢特性的影响,而其它因素,如温度、浓度、表面粗糙和基质度等对换热表面碳酸钙结垢特性会在今后的研究中进一步探讨,并且探讨各个影响因素的权重,从而研究碳酸钙析晶污垢诱导期的机理,为抑垢除垢奠定理论基础。

参考文献:

[1] Steinhagen R, Muller Steinhagen H, Maani K. Problems and costs due to heat exchanger fouling in new zeal and industries [J]. Heat Transfer Engineering, 1993, 14(1): 19 - 30.

[2] Qu Zhenbo, Zhang Jingwei, Xu Zhiming. Experimental investigation

and theoretical analysis on the effect of surface energy upon the fouling induction period [J]. Journal of Northeast Dianli University Natural Science Edition, 2008, 28(1): 45 - 48.

[3] Liu Yi-da, Zou Yong, Zhao Liang, et al. Investigation of adhesion of CaCO₃ crystalline fouling on stainless steel surfaces with different roughness [J]. International Communications in Heat and Mass Transfer 2011, 38: 730 - 733.

[4] Zhang Zhigang, Wang Wei, Zhang Deliang. The iterative calculation of cooling tower's outlet water temperature [J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering 2010, 30(5): 372 - 377.

[5] GB15452 - 2009, Determination of calcium and magnesium ions by EDTA titration method in industrial circulating cooling water. [S].

[6] GB19281 - 2003, Method for analysis of calcium carbonate [S].

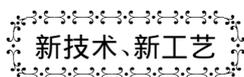
[7] Wu Zhen, Lorraine F Francis, Jane H. Davidson. scale formation on polypropylene and copper tubes in mildly supersaturated tap water [J]. Solar Energy 2009, 83: 636 - 645.

[8] Chen Tao, Anne Neville, Yuan Mingdong. Calcium carbonate scale formation - assessing the initial stages of precipitation and deposition [J]. Journal of Petroleum and Engineering, 2005, 46: 185 - 194.

[9] Silvia Rosa, Hans E. Lundager madsen kinetics of mass crystallization of calcium carbonate at 25, 30 and 37 °C [J]. Journal of Crystal Growth 2011, 318: 99 - 102.

[10] Pernot B, Euvrard M, Simon P. Effects of iron and manganese on the scaling potentiality of water [J]. Journal of Water Supply: Research and Technology, 1998, 47(1): 21 - 29.

(陈 滨 编辑)



5 min 冷态启动 LM6000PH 可以发出 47.9 MW 功率

据《Gas Turbine World》2012 年 3 - 4 月刊报道,GE Energy 的最新设计是基于改进型干低排放的 LM6000PH 航改型燃气轮机,可用于简单循环、热电联产和联合循环项目。

• 简单循环

从冷态启动,5 min 内可达到满负荷功率 47.9 MW,装置净效率达 40.7%,满负荷下的 NO_x 排放为 15 mg/kg。

• 热电联产

不补燃的 477°C 和 136.1 kg/s 排气进入余热锅炉,可以产生 50 t/h 的蒸汽,热电联产装置的总效率超过 89%。

• 联合循环

2 台燃气轮机 + 1 台汽轮机的动力装置具有双压不补燃余热锅炉的蒸汽循环,装置净输出功率为 124.4 MW,装置净效率达 54.4%。

早期 LM6000 系列燃气轮机是基于最先进旁路涡轮风发动机 CF6 - 80C2 的航改型燃气轮机。新一代 LM6000PG/PH 燃气轮机采用了 CF6 - 80E 和 GE90 航空涡轮风扇发动机,以及中间冷却的 LMS100 工业燃气轮机技术和材料。

(吉桂明 摘译)

pH 对换热表面黄铜碳酸钙结垢特性的影响 = **Influence of the pH Value on the Calcium Carbonate Fouling Characteristics of the Brass-made Heat Exchange Surfaces** [刊 汉]/SHI Xue-fei ZHANG Hua SHENG Jian , ZHAO Ping (College of Energy Source and Power Engineering ,Shanghai University of Science and Technology , Shanghai ,China ,Post Code: 200093) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2012 27(5) . - 586 ~ 590

Besides the factors such as the heat flux density ,fluid temperature ,heat exchange surface temperature and flow speed which influence the fouling characteristics of the main constituent of the foul on the heat exchange surface ,the pH value of the solution also plays an important role. In the 0.5 mmol/l CaCO_3 solution at 35 °C ,studied were the growth characteristics of CaCO_3 on the brass-made surfaces through adopting the static reaction method. Through adopting the weighing method ,the foul weights at various times were acquired and the microscopic morphology of the foul at various times was obtained by using a scanning electronic microscope with the influence of the pH value on the CaCO_3 foul being also obtained: In water quality ,the higher the pH value ,the quicker the foul growth and the shorter the fouling induction period. The surface foul coverage rate of brass when pH value is 11 will be greater than that of brass when pH value is 10. In the crystal morphology ,the proportion of aragonite will lower by a great margin when pH value is 11 and the calcite will dominate ,however ,when pH value is 10 ,the aragonite will dominate. **Key words:** calcium carbonate foul ,pH value ,coupon test ,foul weight ,microscopic morphology of foul

基于正交设计法的无过载旋流泵叶轮优化设计 = **Optimized Design of the Impeller of a Non-overload Vortex Pump Based on the Orthogonal Design Method** [刊 汉]/OU Ming-xiong ,LIN Peng ,WANG Xiu-li ,SU Bao-wen(Research Center for Fluid Machinery Engineering Technology ,Jiangsu University ,Zhenjiang ,China ,Post Code: 212013) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2012 27(5) . - 591 ~ 595

By choosing five factors ,namely ,impeller outer diameter ,impeller outlet width ,blade outlet installation angle ,number of blades and bladeless cavity width ,and 2 levels for each factor ,formulated was a $L_8(2^7)$ orthogonal test scheme and explored was the law of the geometrical parameters influencing the efficiency ,head and shaft power. The basic parameters of the vortex pump were as follows: $Q = 50 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 8 \text{ m}$ and $n = 1470 \text{ r/min}$. For each combination in the orthogonal design ,the performance was predicted by using the fluid dynamics software Fluent. The optimum schemes for each performance were identified by analyzing the chart for contrasting the performance curves. According to the ranges ,the results were analyzed and compared with a group of the combinations of optimum parameters being obtained. In the light of the simulation results ,the model pump was designed and a test was performed. The test results are basically in agreement with the numerical simulation results ,verifying that the numerical