

换热设备结垢机理的研究进展

王新祥

(湖南建材高等专科学校化工系, 衡阳 421008)

摘要:分析了换热设备结垢的主要影响因素:流体性质、流体流速、材质及表面状况、温度和沸腾等。重点阐述了影响结垢诱导期的主要因素,包括材质、流体流速和溶液过饱和度。指出今后应深入研究流速、材质和表面状况对结垢的影响;研究结垢速率与晶体生长速率的关系;深入研究诱导期的影响因素,探索有效的防垢措施。

关键词:结垢;机理;换热设备

中图分类号:TQ051

文献标识码:A

Research progress in fouling mechanism of heat transfer equipment

WANG Xin-xiang

(Department of Chemical Engineering, Hunan Building Materials Higher College, Hengyang 421008, China)

Abstract: Effects of the liquid property, flow rate, material and surface characteristic, temperature and boiling on the fouling of heat transfer equipment are analyzed. Effects of three factors on fouling inducement period are discussed, including surface material, flow rate and degree of supersaturation. It is pointed out that further studies should be focused on effects of the flow rate, material and surface characteristic on fouling, the relation of fouling rate with crystal growth rate, as well as factor effecting on fouling inducement period to seek effective methods of anti-fouling.

Key words: fouling; mechanism; heat transfer equipment

污垢是换热设备运转一个时期后,在传热面上附着的一薄层固体。产生污垢的主要原因是由于溶质及有机物的析出及附着^[1]。换热设备内壁结垢是影响工业生产的一个严重问题。结垢(或成垢)对换热设备的影响主要有两个方面:一是由于污垢层具有很低的导热系数,从而增加了传热热阻,降低了换热设备的传热效率;二是污垢层的形成,减少了换热设备中流体通道的过流面积,导致流动阻力增大,从而消耗更多的泵功率。相应地,由换热设备结垢而引起的费用增加主要来自两方面:一是初始投资费用增加,即在设计阶段选用过剩换热面积而增加的费用;二是操作费用增加。换热设备的结垢,每年消耗巨额资金,严重时会影响设备的正常运行。在中国,就换热设备而言,平均每 1 mm 水垢要多耗能源 7%~9%,换热效率降低 10%~20%^[2]。因此,应该弄清污垢形成的规律,预防污垢的产生,控制其生长,为换热设备的设计提供可靠的依据。

1 结垢概述

从结垢机制的角度可将污垢分为^[3]:结晶垢、颗粒垢、化学反应垢、腐蚀垢、微生物垢和凝固垢等,其中以结晶垢最为常见。结晶垢是溶液中的无机盐在过饱和条件下析出并沉积于传热表面形成的,而具有负溶解性的难溶盐类如 CaCO_3 、 CaSO_4 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgSiO_3 等的沉积最为普遍。这类坚硬、致密、附着力强的污垢,严重时可将管道堵塞。需要指出的是,通常的污垢形成过程,可能是几种污垢机理同时作用的结果,即混合污垢,因此,针对每一基本结垢类型,弄清其机理过程对防止结垢是十分必要的。

传热表面的结垢通常可观察到 3 种不同周期:诱导期、沉积物成长期和稳定状态期。就任一种类型的结垢而言,不一定都会出现以上 3 种周期。如果要控制结垢,可以按照这样的原则予以考虑,即充分重视诱导期,尽力限制结垢物在传热表面的成长

速率,尽力减小稳定期的传热阻力。它们的主次,取决于结垢过程的特性和结垢过程对总生产能力的限制程度^[4]。

关于结晶垢形成规律的理论模型有很多,但各模型的提出均采用了一定的假设,着重点不一样,适用范围也不完全相同。其中以 Kern-Seaton 模型被认为具有普遍意义,它将结垢过程归结为沉积与脱除的共同作用。此外,有不少的研究者将实验或现场数据整理出适用于特定条件下的经验关联式。

2 影响结垢的因素

影响结垢的因素多种多样,归纳起来,主要有流体性质、流体流速、换热设备材质及表面状况、流体本体和换热表面的温度等。

2.1 流体性质

流体性质是结垢的内在原因,比如流体含有颗粒则会引起颗粒沉积结垢,流体内部成分可能发生反应或因漏入的氧气引发反应,某些流体中含有的微量元素如钒、铬可起催化作用而发生难以预测的反应,流体中的盐或其他物质可能会因温度或浓度的变化而结晶等。

杨祖荣等人^[5]采用美国 Weyerhaeuser 纸浆厂提供的亚硫酸盐废液为物料,模拟蒸发器的工况,探讨了各操作变量对结垢速率的影响,提出了计算结垢速率的模型方程。他们发现溶液主体和加热表面之间的 Ca^{2+} 浓度差是影响亚硫酸废液结垢的最主要因素,结垢速率与该浓度差成正比。当溶液主体为 CaSO_4 饱和的情况下(通常的工况),增加 SO_4^{2-} 浓度则结垢速率下降,因为 SO_4^{2-} 浓度增加会引起溶液主体 CaSO_4 超出极限溶解量,则引起 Ca^{2+} 沉淀,从而导致主体 Ca^{2+} 浓度降低,进一步说明了 Ca^{2+} 浓度差推动力对结垢速率的重要影响。

Morse 等人^[6]发现含有混合盐的冷却塔水所产生污垢的强度比主要成分为 CaCO_3 的沉积垢层的低,认为溶液中存在的某些杂质离子有时能起到抗结垢的作用。杨传芳等人^[7,8]以紫铜作实验试件,研究了溶液中 Mg^{2+} 对 CaCO_3 结垢的影响,结果表明适量 Mg^{2+} 可明显抑制流动系统中 CaCO_3 在加热表面的结垢生长,说明 Mg^{2+} 可作为一种方便的阻垢剂用于如海水处理等特定场合的钙垢控制。

Bohnet 和 Augustin^[9]考察了 pH 值对 CaCO_3 在传热面结垢的影响,发现渐进污垢热阻随溶液 pH 值的提高而增大,认为 pH 值提高、溶液的过饱和度增

大是 pH 值影响结垢的主要原因。Andritsos 等人^[10]在等温条件下考察了开路流动水系统中 CaCO_3 在管壁上的结垢现象,结果表明,在较低过饱和度下, CaCO_3 的沉积速率随过饱和度的提高而增大;在较高过饱和度下, CaCO_3 的沉积速率则大体恒定,但对流速变化很敏感,这表明过程是受传质控制的。

2.2 流体流速

流速对结垢的影响有两种截然不同的结论:其一是以 Hasson 与 Zahavi^[11]、Müller-Steinhagen 与 Branch^[12]为代表,他们认为增大流速可减小结垢速率,因为增大了流体对污垢层的剪切力,从而加快了垢层自表面的脱除;其二是以 Ritter^[13]、Karnaukhov 等^[14]以及 Chernozubov 等人^[15]为代表,他们认为增大流速会促进垢层的生长,因为在结垢过程中离子扩散的阻力较大,或因沉积物附着力很强而流体剪切力相对较弱。

杨祖荣等人^[5]发现,结垢速率系数即单位钙推动力的结垢速率,在层流工况下,随流速增大而增加;但在湍流工况下,则相反。他们认为层流时,成垢速率受传质控制,而在湍流区则受表面剪应力控制。

事实上,流速对不同类型结垢产生的影响是不同的,对不同类型换热设备结垢的影响程度也不相同。对于扩散机理控制的结垢过程,增大流速可减小结垢速率;在以结晶类型为主导的结垢过程中,流速的影响相对较小;在微生物结垢类型中,流体流速有正、反两方面作用,一是加大了剪切力,二是增加了养分和氧的供给^[16]。

2.3 换热设备材质及表面状况

杨传芳^[8]以显微照像技术考察了流动硬水体系中 CaCO_3 在紫铜、黄铜、铝、铸铁和聚四氟乙烯加热表面的沉积形态,发现在惰性(聚四氟乙烯)表面的沉积为无定形体,在易腐蚀的硬金属表面的沉积为规则的结晶体。

Sheikholealami 和 Watkinson^[17]对普通铜管、碳钢管和外肋片碳钢管上的结垢进行了研究,发现在恒定热通量的条件下,外肋片管比光滑管的结垢要少,结垢沉积在主表面上。当流速提高时,铜管上的污垢热阻随之增大,碳钢管上的污垢热阻则下降。

任晓光、刘长厚^[18]考察了磁控溅射 DLC(类金刚石碳)表面、电化学抛光表面和未处理加热器金属表面对 CaSO_4 生成的影响,在磁控溅射 DLC 表面所形成的沉积层薄、无序且易于脱落,可以有效地抑制硫酸钙污垢的生成,而电化学抛光表面因表面能并

没有降低,因而污垢与金属表面的附着力仍然很高,传热系数的提高有限。

2.4 温度

温度包括流体本体的温度和换热表面的温度,在许多场合下,二者相差很大。

Watkinson 和 Martinez^[19]对流体主体温度的影响进行了研究,通过模拟硬水中 CaCO_3 在壁面温度恒定的换热器中的结垢,发现其他条件不变时,随溶液主体温度的升高,渐进污垢热阻呈先升后降的规律。

Chernozubov 等人^[15]对 CaCO_3 在换热表面的沉积速率进行了研究,发现溶液主体温度升高到某一数值时, CaCO_3 的结垢速率会突然下降,这种现象出现在溶液中 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 浓度较高的情况下,而在相对较低的结垢离子浓度下,结垢速率则一直随主体温度升高而逐渐增大。

由于研究者所采用反映结垢程度的参数不同,换热表面温度对结垢的影响程度无法直接比较。杨祖荣等人^[5]认为溶液温度和传热表面温度几乎不影响结垢速率系数,它们的影响实际已包含在浓度差中。Hasson^[20]和 Story^[21]均采用电加热以产生恒热流的操作方式研究在换热表面上的结垢,Hasson 等人发现,表面温度对结垢速率的影响并不大,表面温度增加 15 K,结垢速率仅增加 20%。但 Story 则发现,渐进污垢热阻与表面温度有很大的关系,表面温度改变 33.3 K,渐进污垢热阻将有 20 倍的变化。存在如此之大差异的原因尚难以弄清楚。虽然他们采用的实验手段相同,但 Story 未直接测定沉积速率,故无法对他们的实验数据作直接的比较。

2.5 沸腾

在沸腾时由于传热面上气泡的不断形成与脱离,结垢问题将变得越发严重、复杂。Bramson 等人^[22]在考察降膜流动条件下 CaSO_4 在不锈钢加热表面的结垢时发现:当传热面上有沸腾发生时, CaSO_4 沉积速率提高 5~10 倍;单纯的 CaSO_4 在壁面上的沉积不如 CaCO_3 共同沉积时牢固。与 Morse 等人^[6]的研究报道相比较发现,两者在对混合垢与壁面的结合强度问题上的结论相反,这进一步说明沸腾条件下结垢现象的特殊性。

3 影响结垢诱导期的主要因素

在结垢的初始阶段,并无沉积发生,污垢热阻可以忽略,这一时间段被称为结垢的诱导期。纯净盐类的结垢通常都有诱导期。实质上,诱导期是溶液中的结垢物质向表面沉积过程的孕育阶段,是结垢

过程的诱发时期。

该周期通常与附着在传热表面(即晶核沉积物成长的成核部位)成垢物的原始附着物有关。在正常热负荷下,它是在污垢沉积之前出现。诱导期的长短取决于操作状态、溶液中成垢物的浓度(或过饱和度)和污垢控制添加剂。

3.1 材质

盐类在传热表面结垢的诱导期与非均相核晶过程直接相关。人们在生产实际中已经注意到,在某些“惰性材料”上结垢轻微甚至难以发生,这表明材质本身的特性与结垢核化过程密切相关。

Rogues 等人^[23]测定了室温下 CaCO_3 在不同材料上的成核时间,发现在相同过饱和度下,聚氯乙烯、有机玻璃、玻璃等材料上的成核时间均较抛光不锈钢的长;而在磨砂有机玻璃上的成核时间要比普通有机玻璃短。

Troup 等人^[24]发现 CaCO_3 在不同材料表面的核化及生长速率由大到小依次为碳钢、铝、铜、石墨, CaCO_3 在表面的结垢倾向与材料的腐蚀性有直接关系,结垢晶型因材料而异。

Izumi 等人^[25]发现非沸腾条件下沉积量随表面粗糙度的增大而显著增加,但在较高流速下,沉积量很少且不再受粗糙度的影响。

杨传芳^[8]采用离子注氮的表面改性技术处理了紫铜表面,发现处理后的金属表面可以明显延长 CaCO_3 的结垢诱导期,这表明该技术有可能成为一种新的抗垢手段。

3.2 流体流速

流速对盐类在表面的非均相成核的影响尚无定论。Banchero 和 Gordon^[26]在流速为 0.6~3.2 m/s 范围内考察了几种盐在表面的非均相成核,未发现流体流速与核化时间的确切关系。Recht^[27]对 CaSO_4 在铜表面的吸附结垢研究中发现,搅拌使吸附速度加快,这表明较高的流速将使核化时间缩短。Hasson 和 Zahavi^[11]在考察 CaSO_4 的结垢机理时发现,传热面上核化前沿的扩展速度随流速的增加而降低,但由于他们所指的核化前沿的扩展,实质上未考虑晶核的生成速度,因而无法确定流速对成核速率的影响。

3.3 溶液过饱和度

溶液过饱和度是影响盐类成核析出的重要参数。对负溶解性盐,温度的提高将降低溶液的不饱和性,从而促进结垢的产生,缩短了核晶时间。

Dawe 等人^[28]对 CaCO_3 的过饱和溶液的研究发

现,气-液界面的存在能促进 CaCO_3 的自发成核。可见气相的引入能够使溶液内部形成沉积,与表面上的晶体生长形成竞争。

4 今后研究方向

(1) 深入研究流速对结垢的影响

流速(流态)对结垢的影响是非常复杂的,它涉及到表面和流体之间的相互作用。目前的研究工作在这方面开展得尚不够全面深入。仅就流速影响而言,不少研究者都认为流速的提高对垢层起脱除作用,并将其归于流体的剪力。但根据传统的边界层理论,在稳定流动状态下,紧贴壁面处的流体流速近似为零,是很难产生能够引起垢层脱除的剪力的。在实验方面尚需在较大的流速范围内对流速的影响予以确定。

(2) 明确结垢速率与晶体生长速率的关系

目前,Kern-Seaton 的沉积-脱除模式已被不少研究者所采纳,许多理论研究工作实质上都是在特定条件下对这一模式的具体化。这难免出现先入为主的问题,即结垢现象本质上是否都是沉积与脱除的共同作用,这是一个值得推敲的问题。笔者认为,结垢现象首先是一个与晶体生长密切相关的问题,决定结垢速率变化的首要因素应该是晶体生长速率的变化,而后者未必就是通过上面所说的脱除作用引起的,在复杂外界条件的影响下,晶体生长本身很可能存在着某种自阻滞机制。所以,这方面的研究工作有待深化。

(3) 深入研究材质和表面状况对结垢的影响

结垢是一个与表面科学密切相关的问题,材质和表面状况对结垢的影响在许多情况下超过了其他因素,有必要对此作深入研究。许多抗垢材料,如热阻很高的聚四氟乙烯,并不具有工业应用价值,对现有换热器材质进行表面处理、表面改性使其具备抗垢性能,这是一个值得重视的研究方向。

(4) 深入研究诱导期的影响因素,探索有效的防垢措施

结垢诱导期对结垢过程具有不同寻常的意义,如能将结垢过程控制在诱导期,也就实现了抗垢的目的。因此,这方面的研究工作需要系统、深入地展开,以探索有效的防垢措施。

参考文献

[1] 余国琮. 化学工程词典[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992. 478 ~

478

- [2] 任建新. [J]. 化学清洗, 1985, 3(3): 1 ~ 4
- [3] Epstein N. Thinking about heat transfer fouling: 15×5 matrix [J]. Heat Transfer Eng, 1983, 4(1): 43 ~ 56
- [4] 杨祖荣. 浅谈换热表面的成垢和控制方法 [J]. 化学工程, 1991, 19(2): 19 ~ 23
- [5] 杨祖荣, Yoon Woon-Young, Frederick W J. 蒸发器中结垢速率研究 [J]. 化工学报, 1992, 43(2): 154 ~ 159
- [6] Morse R W, Knudsen J G. [J]. Can J of Chem Eng, 1977, 55: 272 ~ 275
- [7] 杨传芳. 碳酸钙于换热器表面上结垢的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 1992
- [8] 杨传芳, 徐敦顺, 沈白求. 表面材质及 Mg^{2+} 对 CaCO_3 结垢的影响 [J]. 高校化学工程学报, 1994, 8(4): 313 ~ 317
- [9] Bohnet M, Augstin W. The 6th Int Symposium on Transport Phenomena in Thermal Engineering [C]. Seoul: [s. n.], 1993. 295 ~ 298
- [10] Andritsos N, Kontopoulou M, Karabelas A J, et al. [J]. Can J of Chem Eng, 1996, 74(6): 911 ~ 915
- [11] Hasson D, Zahavi J. [J]. I & EC Fundamentals, 1986, 24: 235 ~ 239
- [12] Müller-Steinhagen H M, Branch C A. [J]. Chem Eng Process, 1988, 24: 65 ~ 68
- [13] Ritter R B. [J]. Trans ASME J Heat Transfer, 1975, 97: 77 ~ 79
- [14] Karnaukhov L R, Stefanis S K, Ciric A R. Proceedings 6th Intern Symposium on Fresh Water from the Sea [C]. Athens, 1978. 211 ~ 216
- [15] Chernozubov V B, Douglas J M, Johnson S W. Proceedings 4th Intern Symposium on Fresh Water from the Sea [C]. Heidelberg, 1973. 57 ~ 59
- [16] 李文辉. 减轻换热器的结垢 [J]. 化工设计, 1994, 20(4): 34 ~ 37, 42
- [17] Sheikholealami R, Watkinson A P. [J]. J Heat Transfer, 1986, 108: 147 ~ 152
- [18] 任晓光, 刘长厚. 传热表面对电解质溶液中 CaSO_4 结垢过程的影响 [J]. 2001, 52(7): 654 ~ 657
- [19] Watkinson A P, Martinez O. [J]. Trans ASME J Heat Transfer, 1975, 97: 504 ~ 508
- [20] Hasson D, Patel K M, Kunio A. [J]. I & EC Fundamentals, 1968, 7: 59 ~ 63
- [21] Story M K. Surface temperature effects on the fouling characteristic of cooling water [D]. Oregon: Oregon State University, 1975
- [22] Bramson D, Hasson D, Semiat R. [J]. Desalination, 1996, 100(1): 105 ~ 109
- [23] Rogues H, Girou A. [J]. Water Research, 1974(8): 907 ~ 910
- [24] Troup D H, Richardson J A. [J]. Werkstoffe und Korrosion, 1978(29): 312 ~ 316
- [25] Izumi K, Takahashi S, Sawa T. Proc 6th Int Symposium on Fresh Water from the Sea [C]. Athen, 1978. 201 ~ 206
- [26] Bancharo J G, Gordon S H. Fouling of Heat Transfer Equipment [M]. New York: Hemisphere Publication Corporation, 1997
- [27] Recht N. Proc 6th Int Heat Transfer Conference: Heat Transfer [C]. Washington: Hemisphere, 1987. 235 ~ 243
- [28] Dawe R A, Zhang Y. [J]. J of Pet Sci & Eng, 1977, 18(3): 179 ~ 183