

流动过冷沸腾传热强化及阻垢

谢云峰^{1,2}, 任晓光², 宋永吉², 王梦璐²

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 北京石油化工学院化工系, 北京 102617)

摘要: 在流动沸腾传热实验中, 考察了 CaCO_3 污垢溶液的形成过程及各种工艺条件对流动过冷沸腾传热的影响. 研究条件包括流体速度、溶液温度、 CaCO_3 溶液浓度及热通量, 实验中发现了一些规律. 同时还考察了不同阻垢剂[聚天冬氨酸(PASP)、2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTCA)及氨基三甲叉膦酸(ATMP)]对流动过冷沸腾传热的影响. 结果表明, 所选阻垢剂均能抑制污垢的生成并降低了污垢热阻, 而且存在最佳浓度范围. 但不同阻垢剂的阻垢效果不尽相同, 在本实验条件下, ATMP 的阻垢效果最好, PBTCA 次之, PASP 的阻垢效果较差.

关键词: 流动过冷沸腾; 污垢; 传热; 强化; 阻垢剂

中图分类号: TK124 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)06-0889-05

1 前言

污垢普遍存在于自然界、日常生活和各种工业生产过程, 特别是各种传热过程中, 因污垢而带来的经济损失可高达国民生产总值的 0.25%. Steinhagen 等^[1]的调查表明, 90% 的换热器都不同程度地存在污垢问题. 虽然国内外众多科技工作者为此付出了大量的精力和物力, 但因其影响因素众多, 形成过程极其复杂, 迄今为止, 污垢的研究仍属于以实验研究为主的应用科学, 是传热界尚未攻克的难题之一.

全世界每年都因污垢带来重大的经济损失, 尤其是硫酸钙、碳酸钙、硫酸镁等高硬度电解质盐的广泛存在, 给化工、石油、医药、环保等部门造成了严重的污垢和垢下腐蚀, 严重妨碍了设备的正常运行, 使传热效率降低, 流动阻力增大, 造成能源的巨大损失和浪费. 因此, 污垢早已被确定为传热方面亟待解决的主要难题^[2-3].

目前, 人们对污垢问题的研究尽管非常重视, 但在研究体系的选择上多偏重于静态法, 因为该法装置简单, 操作方便. 动态法由于更大程度地模拟了实际运行工况, 被认为是一种可靠的监测手段. 本研究在前人研究污垢^[4-6]的基础上, 通过动态模拟实验考察了流动过冷沸腾时, 碳酸钙垢的生成对传热性能的影响, 同时分别考察了各种阻垢剂在流动沸腾装置中的阻垢及抗垢性能; 在 CaCO_3 污垢溶液中及不同的工艺条件下, 对加入阻垢剂后的抗垢效果进行了实验研究. 研究结果表明, 所加阻垢剂不仅明显强化了过冷沸腾传热的效果, 也有效地阻止了污垢在加热器表面的沉积, 具有良好的抗垢性能.

2 阻垢剂的阻垢机理

目前对于阻垢剂作用机理^[7]的看法尚不统一, 归纳起来主要有以下几种观点:

(1) 螯合增溶作用^[8,9]. 此观点认为, 阻垢剂能与水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等阳离子形成稳定的可溶性螯合物, 从而提高了冷却水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子的允许浓度, 增大了钙、镁盐的溶解度.

(2) 阈值效应(Threshold effect). 在水中投加几种阻垢剂(数量级为每升数毫克), 可将高出化学计量比很多的钙离子稳定在水中. 姚广致等^[10]认为, 产生这一现象的原因在于阻垢剂的阴离子和金属阳离子的螯合作用并非按化学计量比进行. 而李裕芳^[11]则认为这是由于 CaCO_3 微晶吸附上阻垢剂后可抑制 CaCO_3 晶体的析出.

(3) 晶格畸变作用^[8,9]. 在 CaCO_3 微晶成长过程中, 若晶体吸附阻垢剂并掺杂在晶格的点阵中, 就会使晶体发生畸变, 或者使大晶体内部的应力增大, 从而使晶体易于破裂, 阻碍了沉积垢的生长.

(4) 凝聚与随后的分散作用^[8,9]. 对于聚羧酸盐类聚合物阻垢剂, 在水溶液中解离生成的阴离子在与 CaCO_3 微晶碰撞时, 会发生物理化学吸附而使微晶表面形成双电层. 聚羧酸盐的链状结构可吸附多个相同电荷的微晶, 它们之间的静电斥力可阻止微晶的相互碰撞, 从而避免了大晶体的形成. 在吸附产物又碰到其他聚羧酸盐离子时, 会把已吸附的晶体转移过去, 出现晶粒的均匀分散现象, 从而阻碍晶粒间及晶粒与金属表面间的碰撞, 减少溶液中的晶核数, 进而将 CaCO_3 稳定在水溶液中.

收稿日期: 2005-09-22, 修回日期: 2005-12-27

基金项目: 北京市市属市管高校人才强教计划资助项目(编号: Bjjwr20051102)

作者简介: 谢云峰(1982-), 男, 河南省驻马店市人, 硕士研究生, 化学工艺专业, Tel: 13126568705, E-mail: xieyunfeng_xyf@bipt.edu.cn.

(5) 再生-自解脱膜假说^[12]. 作者认为聚丙烯酸类阻垢剂能在金属传热面上形成一种与无机晶体颗粒共同沉淀的膜, 当这种膜增加到一定厚度时, 会在传热面上破裂并脱离传热面. 由于这种膜的不断形成和破裂, 使垢层生长受到抑制, 此即“再生-自解脱膜假说”. 此假说在实质上反映了阻垢剂的“消垢”机制. 关于这一假说, 尚有异议^[13].

(6) 双电层作用机理. 对有机膦酸类阻垢剂的阻垢作用, Gill 等^[14]提出了双电层作用机理. 认为阻垢剂的作用是在生长晶核附近的扩散边界层内富集, 形成双电层并阻碍成垢离子或分子簇在金属表面的聚结. 他们还认为, 阻垢剂与晶核(或垢质分子簇)之间的结合是不稳定的.

以上几种机理表明目前人们对阻垢作用的认识水平还相当笼统, 由于它们都带有不同程度的推测, 因而在对具体结垢问题进行分析时, 往往将阻垢作用归结为多种机理的复合作用. 由于结垢本身就是一个复杂的过程, 阻垢剂的介入使该过程变得更加复杂. 因此, 这方面的研究还需要做大量的工作.

3 实验

3.1 实验装置

传热部分由圆柱形硬质玻璃管构成. 实验装置参见图 1, 该装置包括水箱、泵、流量计、加热器、腐蚀釜(此次实验未使用)及搅拌器. 实验传热设备外壳为内径 $\Phi 45$ mm、长 420 mm 的硬质玻璃管, 内部正中是同样长度、外径 $\Phi 20$ mm 的空心紫铜管为沸腾传热测试表面(壁面很薄, 厚度可忽略不计), 其内部嵌入直径 $\Phi 20$ mm 的不锈钢电加热柱. 在测试铜柱中部的同一水平面

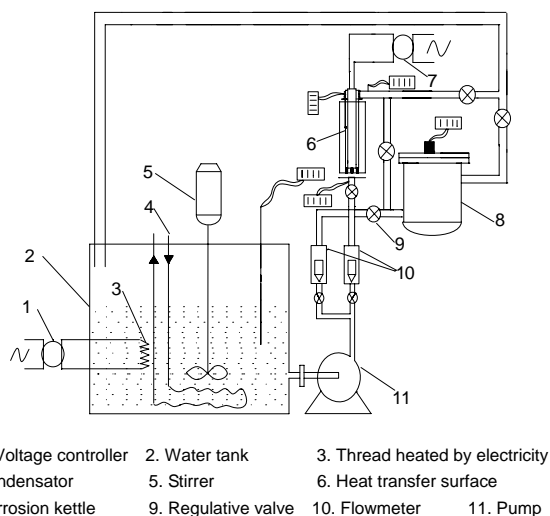


图 1 流动沸腾传热装置图

Fig.1 Diagram of apparatus for flow boiling heat transfer

上均匀布置 4 个测温点, 用以测取加热器的壁温. 在溶液的进出口分别安装 1 个热电偶, 用以测量进出口溶液的温度, 其平均值即为溶液主体的温度. 加热源、水箱内及循环回路的热损失可以忽略. 测试段上下方有不锈钢法兰, 在测试柱底部圆周上均匀布置 3 个支脚, 每 2 支脚间有一开口向上的凹槽, 流体从这 3 个凹槽自下而上流入传热室, 有利于流体在传热室的均匀流动, 且这 3 个支脚嵌入下法兰中, 在入口端起着把水量分配均匀的作用, 所有密封垫均采用 O 形橡胶圈以保持测试的密闭性. 加热功率通过调压器调节.

3.2 实验试剂

蒸馏水, 实验室自制; 自来水中钙离子浓度为 0.004875 mol/L ; 无水氯化钙(CaCl_2), 分析纯, 分子量 110.99, 浙江城南化工厂(兰溪); 碳酸氢钠(NaHCO_3), 分析纯, 分子量 84.01, 北京化工厂; 聚天冬氨酸(PASP), 纯度 10%; 2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTCA), 纯度 48%; 氨基三甲叉膦酸(ATMP), 纯度 46%. 以上试剂均购自北京市紫东环保水处理药剂厂.

3.3 实验原理

以水溶液为工质, 测定在流动过冷沸腾时传热系数与时间的变化关系. 沸腾传热测试段如图 2 所示. 加热柱和测试元件(壁面很薄)紧密嵌合在一起, 并且两端嵌在上下法兰中. 试件外液体流道长 420 mm, 宽 12.5 mm, 传热室体积为 536 mL. 实验过程近似按一维稳定导热过程处理, 根据傅立叶定律:

$$Q = \alpha S \Delta T, \quad (1)$$

$$\Delta T = T_w - T_v, \quad (2)$$

实验在圆柱形试件上通过 4 个测温点测取壁温(平均值, mV), 其值由毫伏计读出, 并通过下式换算得出:

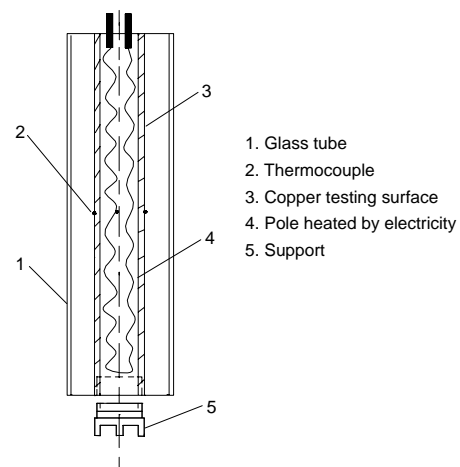


图 2 沸腾传热测试段图示

Fig.2 The sketch of boiling heat transfer testing section

$$T_w = 8.5 + 21.26E \quad (3)$$

主体温度通过进出口的液体温度求取, 采用热电偶测定进出口温度, 可由下式求得:

$$T_v = (T_{in} + T_{out})/2 \quad (4)$$

4 结果与讨论

4.1 热通量对流动过冷沸腾传热的影响

实验首先测定了无垢质的蒸馏水在水箱温度为 50 °C、流量为 200 L/h 时不同热通量下的过冷沸腾传热情况, 结果示于图 3(a)。可以看出, 热通量的提高可以使沸腾传热系数有所提高。图 3(b)是在 CaCO₃ 溶液浓度为 30 mg/L、流量为 500 L/h 及不同热通量下获得的。由此看出, 热通量的增加并不改变传热系数的变化趋势, 而只对传热系数的值有影响。

由图 3 可看出, 过冷沸腾时不同阶段内污垢的生成对传热性能有不同的影响。传热系数随时间的变化在初始阶段明显降低, 而后又缓慢上升, 然后进入垢层形成阶段(可透过透明玻璃桶观察到), 传热系数开始迅速下降, 最终稳定在较低的数值上。根据 Najibi 等^[15]在实验

中观察到的结果, 本工作推论, 在沸腾开始时, 一些污垢沉积于加热器表面而使有效传热面积减小, 沸腾传热系数有所降低; 但当一些垢核沉积于表面起核化中心的作用时, 沸腾传热又有所增强; 当大量的污垢沉积于表面凸出处时, 要向三维方向增长, 非但提供了附加热阻, 而且有可能将其邻近的可产生沸腾泡核的空穴覆盖, 使有效核化中心数减少, 如此导致了沸腾传热系数的降低。

4.2 流量对流动过冷沸腾传热的影响

流量对污垢的影响较复杂。本实验测定了浓度为 30 mg/L 的碳酸钙溶液在水箱温度为 40 °C、热通量为 700 W 时不同流量下的传热情况, 实验曲线如图 4(a)所示。同时, 将含 PASP 0.5 mg/L、碳酸钙浓度为 30 mg/L 的溶液在此条件下进行测定, 实验曲线如图 4(b)所示。

研究表明, 在一定流量范围内, 提高流量可减少污垢的形成, 提高沸腾传热系数。这是由于在流动沸腾中, 壁面汽泡除受到表面张力的作用外, 还受到流动曳力的作用, 流量越大, 汽泡受到的流动曳力越大, 汽泡越易脱离; 另外, 提高流量还增大了流体对污垢沉积物的剪切力, 从而加剧了垢质自表面的脱离。

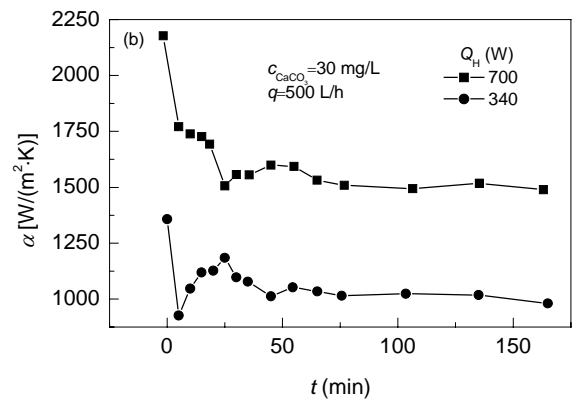
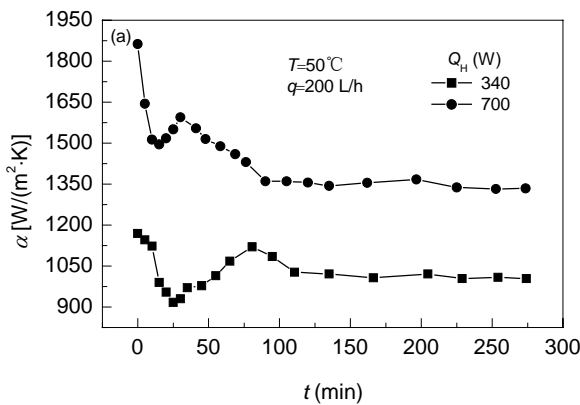


图 3 不同热通量下传热系数随时间的变化

Fig.3 Change of heat transfer coefficient under different heat fluxes

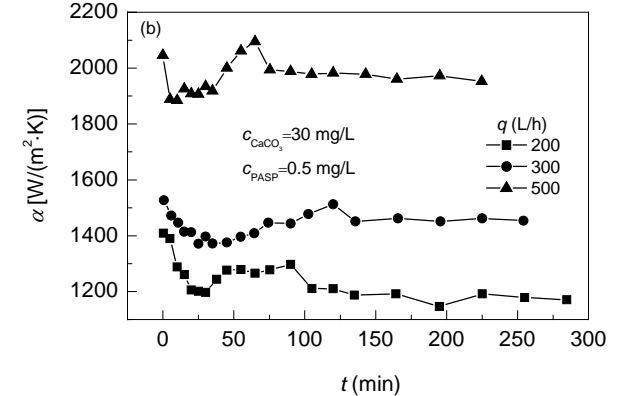
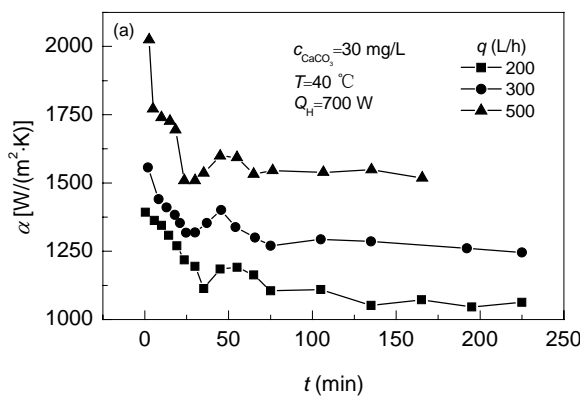


图 4 不同流量下传热系数随时间的变化

Fig.4 Change of heat transfer coefficient under different flow rates

4.3 Ca²⁺浓度对流动过冷沸腾传热的影响

图5显示了不同浓度的Ca²⁺溶液在水箱温度50℃、流量300 L/h、热通量340 W时传热系数随时间的变化。由图可知, CaCO₃溶液浓度越大, 对应的传热系数越小。60 mg/L CaCO₃溶液的传热系数在初始阶段较30 mg/L大, 主要原因是起始时浓度较高的CaCO₃溶液生成的垢核会更多地起核化中心的作用, 增强了沸腾传热, 但随着大量污垢以及垢层的形成, 浓度较高的CaCO₃溶液传热系数又会快速下降, 直至平衡在较低的数值。

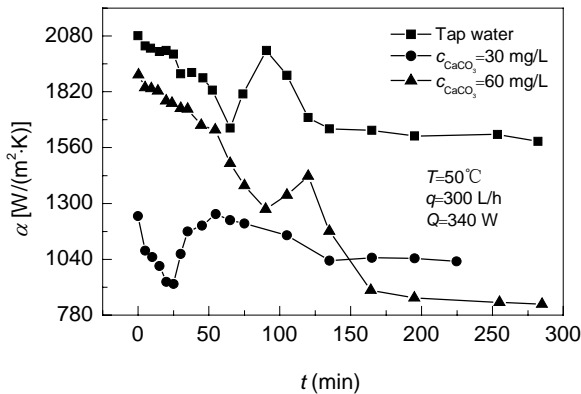


图5 不同Ca²⁺浓度下传热系数随时间的变化
Fig.5 Change of heat transfer coefficient under different calcium ion concentrations

4.4 添加阻垢剂对流动过冷沸腾传热的影响

图6是在热通量700 W、流量500 L/h下, 改变PASP浓度时的过冷沸腾传热曲线。由图得出, 当PASP浓度为1 mg/L时, 传热系数最高, PASP浓度为1.2 mg/L时传热系数反而下降, 并且在0~1.2 mg/L之间存在最佳浓度点。从以上机理分析, PASP浓度从0 mg/L到最佳浓度点时, 生成汽泡的表面张力急剧降低, 而液体沸腾时

汽泡的产生和成长都与表面张力有密切关系, 表面张力降低即意味着生成汽泡所需的能量减小, 汽泡的等待时间和成长时间都减小, 使汽泡脱离直径变小, 脱离频率增加, 有利于汽泡产生, 从而有利于强化沸腾传热, 提高传热系数; 当PASP浓度在最佳浓度点和1.2 mg/L之间时则相反。

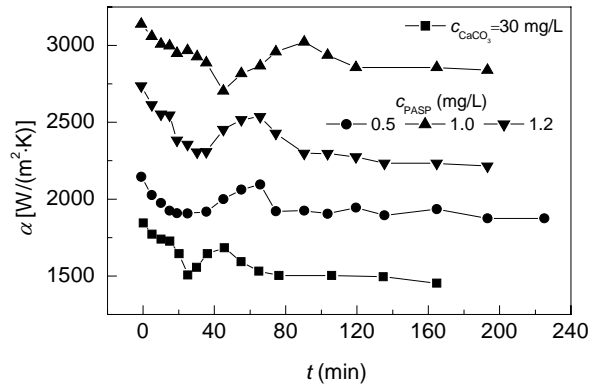


图6 不同浓度PASP的过冷沸腾传热曲线
Fig.6 Subcooled boiling heat transfer under different PASP concentrations

图7(a), 7(b)分别为阻垢剂ATMP, PBTCa对CaCO₃溶液过冷沸腾传热的影响。测试条件为水箱温度40℃、热通量700 W、流量200 L/h, CaCO₃浓度30 mg/L, 阻垢剂浓度均为0.5 mg/L。由图可见, 阻垢剂的加入均起到了一定的阻垢作用, 强化了流动过冷沸腾传热, 明显提高了溶液的传热系数。但仍低于自来水的传热系数。虽然各种阻垢剂均能达到减小污垢热阻、增加传热系数的作用, 但各种阻垢剂的阻垢效果不尽相同。图7(c)显示ATMP的阻垢效果最好, PBTCa次之, PASP较差。

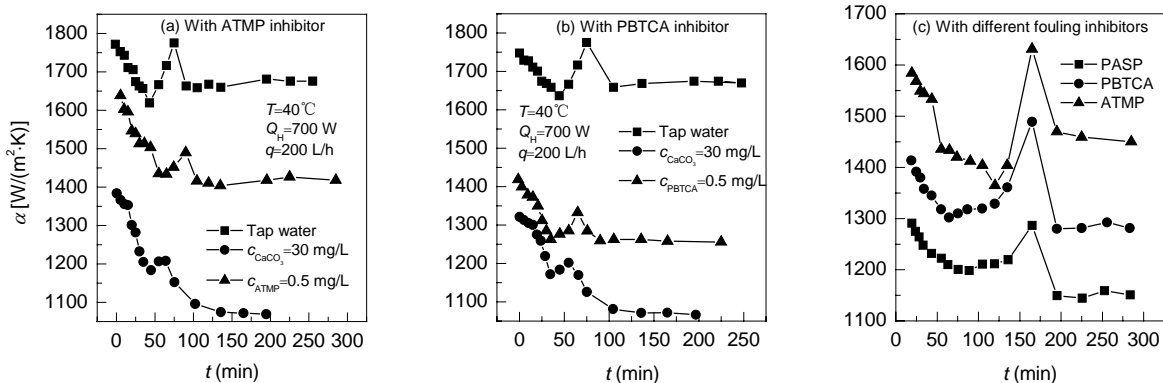


图7 钙离子溶液过冷沸腾传热曲线
Fig.7 Subcooled boiling heat transfer profiles of calcium ion solution

5 结论

在上述实验研究和理论分析的基础上, 得出如下结论:

(1) 提高热通量可以激活更多的汽化核心, 因此使传热系数提高。

(2) 过冷沸腾时不同阶段内污垢的生成对传热性能有不同的影响; 传热系数随时间延长在初始阶段明显降低, 而后又缓慢上升, 然后进入垢层形成阶段, 传热系数开始迅速下降, 最终稳定在较低的数值。

(3) 流量的增加能抑制污垢的生长, 增大流体对污垢沉积物的剪切力, 从而加剧垢质自传热表面的脱离, 提高沸腾传热系数。

(4) Ca^{2+} 浓度对溶液沸腾传热有一定影响, Ca^{2+} 浓度越大, 沸腾传热膜系数下降越多, 传热系数越低。

(5) 添加阻垢剂均有减阻强化传热的作用, 而且存在最佳浓度范围。各种阻垢剂的阻垢效果不尽相同, ATMP 的阻垢效果最好, PBTCA 次之, PASP 的阻垢效果较差。

符号表:

c	浓度 (mg/L)	E	毫伏计读数 (mV)
q	流量 (L/h)	Q	传热量 (W)
Q_H	热通量 (W)	S	换热面积 (0.026376 m ²)
ΔT	温度差 (°C)	T_{in}	溶液进口温度 (°C)
T_{out}	溶液出口温度 (°C)	T_v	主体溶液温度 (°C)
T_w	传热面壁温 (°C)	α	紫铜的传热系数 [W/(m ² ·K)]

参考文献:

[1] Steinhagen R, Muller S H, Maani K. Problems and Costs due to Heat Exchanger Fouling in New Zealand Industries [J]. Heat Transfer Eng.,

1993, 14(1): 19–30.

[2] Muller S H, Zhao Q. Investigation of Low Fouling Surface Alloys Made by Ion Implantation Technology [J]. Chem. Eng. Sci., 1997, 52(19): 3321–3332.

[3] Jamialahmadi M, Blochl R, Muller S H. Pool Boiling Heat Transfer to Saturated Water and Refrigerant 113 [J]. Can. J. Chem. Eng., 1991, 69(3): 746–754.

[4] 任晓光, 刘长厚, 赵起, 等. 在流动沸腾装置中磁控溅射表面的抗垢性能 [J]. 化工学报, 2001, 2(2): 173–175.

[5] 任晓光, 刘长厚, 赵起, 等. 传热表面对电解质溶液中 CaSO_4 结垢过程的影响 [J]. 化工学报, 2001, 52(7): 654–657.

[6] 任晓光, 李翠清, 刘长厚, 等. 在过冷流动沸腾期间硫酸钙污垢形成过程研究 [J]. 化学工程, 2002, 30(5): 20–25.

[7] 王睿, 张岐, 丁洁, 等. 阻垢剂作用机理研究进展 [J]. 化学工业与工程, 2001, 18(2): 79–92.

[8] Suitor J W, Marner W J, Ritter R B. The History and Status of Research in Fouling of Heat Exchangers in Cooling Water Service [J]. Can. J. Chem. Eng., 1977, 55(4): 374–380.

[9] 郑邦乾, 朱清泉. 高分子阻垢剂及其阻垢机理 [J]. 油田化学, 1984, (2): 181–184.

[10] 姚广致, 成荣钊. 阻垢剂对 CaCO_3 垢的抑制能力 [J]. 工业水处理, 1986, 6(4): 36–38.

[11] 李裕芳. 阻垢剂分散剂控制沉积机理探讨 [J]. 工业水处理, 1984, 4(3): 6–9.

[12] 汪祖模. 水质稳定剂 [M]. 上海: 华东化工学院出版社, 1991. 105–106.

[13] Shaheen E I, Dixit N S. Scale Reduction in Saline Water Conversion [J]. Desalination, 1973, 13(2): 187–206.

[14] Gill J S, Anderson C D, Varsanik R G. Mechanism of Scale Inhibition by Phosphonates [A]. Engineers' Society of Western Pennsylvania. 44th Annual Meeting International Water Conference [C]. Pittsburgh, PA(USA): Engineers' Society of Western Pennsylvania, 1983. 26–34.

[15] Najibi S H, Muller Steinhagen H, Jamialahmadi M. Calcium Sulphate Scale Formation during Subcooled Flow Boiling [J]. Chem. Eng. Sci., 1997, 52(8): 1265–1284.

Enhancement of Heat Transfer and Scale Inhibition in Flow Subcooled Boiling System

XIE Yun-feng^{1,2}, REN Xiao-guang², SONG Yong-ji², WANG Meng-lu²

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: In the experiment of flow boiling heat transfer, the effects of calcium carbonate scaling and various technological conditions on flow subcooled boiling heat transfer were studied experimentally. The investigated conditions include liquid flow rate, temperature, concentration of calcium carbonate solution and heat flux. The effect of different scale inhibitors [polyaspartic acid (PASP), 2-phosphono-1,2,4-tricarboxylic butane (PBTCA) and amino-trimethylene-phosphonic acid (ATMP)] on flow subcooled boiling heat transfer was also examined. The results show that all the scale inhibitors can suppress the formation of scaling and reduce the fouling resistance, and there exists an optimum range of scale inhibitor concentration. However, different scale inhibitors perform differently, and under the experimental conditions, ATMP has the best effect of reducing fouling, followed by PBTCA and PASP.

Key words: flow subcooled boiling; scale; heat transfer; enhancement; inhibitor