

6  
A-29  
ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР АКАДЕМИИ НАУК СССР

На правах рукописи

**Н. М. ЧИХЛАДЗЕ**

**ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ДЕГИДРАТАЦИИ  
СУЛЬФАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**

**АВТОРЕФЕРАТ  
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК**

**Научный руководитель —  
старший научный сотрудник  
кандидат технических наук  
Е. И. Невструева**

**Москва — 1988**



Институт высоких температур Академии наук СССР

На правах рукописи

Н.М. Чихладзе

ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ДЕГИДРАТАЦИИ СУЛЬФАТНЫХ  
ОТЛОЖЕНИЙ

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
ст.н.с., к.т.н.

Е.И. Неёструева

Москва-1968



6  
A29

СК

Работа выполнена в Институте высоких температур АН СССР.

Научный руководитель ст.н.с.,к.т.н. Е.И.Невструева.

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук Т.Х.Маргулова (ИЭИ)

Кандидат технических наук Н.Н.Манькина (ВТИ)

Ведущее предприятие указано в решении Ученого совета

Автореферат разослан " " \_\_\_\_\_ 1968 г.

Защита состоится " " \_\_\_\_\_ 1968 г. на

Ученом совете Института высоких температур АН СССР.

Отзывы в 2-х экземплярах просим направлять по адресу:

Москва, Е-250, Красноказарменная 17-А, ИВТ АН СССР

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института.

Ученый секретарь ИВТ АН СССР  
канд.техн.наук

(Н.И.Горбунова)

Т-10699 Подписано к печати 2 в 1968 Зак. № 1147

Тир. 200

Ротапринт типографии ВИА имени В. В. Куйбышева

316612

Контрольная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР

### В В Е Д Е Н И Е

В системах охлаждения ряда современных аппаратов используются высокоминерализованные природные и морские воды. Эти установки, а также опреснительные дистилляционные установки работают, как правило, при низких и умеренных тепловых нагрузках и давлениях. Между тем, основная масса экспериментальных исследований закономерностей выпадения солей из растворов относится к области или умеренных и высоких тепловых нагрузок, или повышенных давлений, при которых условия работы теплоотдающих поверхностей резко отличаются от условий работы испарительных поверхностей опреснительных установок и систем охлаждения. Кроме того, концентрации солей в питательной воде таких установок на несколько порядков выше, чем в обычных парогенерирующих установках, особенно высокого давления.

Для организации эффективной работы испарительных поверхностей нагрева при заданных условиях, составе и концентрации солей в охлаждающей воде необходимо знать не только границы без накипной работы поверхности нагрева, но также кинетику выпадения солей из раствора и закономерности поведения накипи на этой поверхности. Исследования кинетики выпадения солей из растворов, помимо самостоятельного научного значения, представляют особый практический интерес в тех случаях, когда теплообменный аппарат, охлаждаемый морской или высокоминерализованной природной водой, предназначен для условий кратковременной эксплуатации. При этом, если даже температуры теплоотдающей поверхности и концентрации солей в охлаждающей воде превышают предельно допустимые



по условиям солеотложений, кинетика процесса отложения может быть такова, что солеотложений или вообще не будет или будет сравнительно немного.

Процессы отложения солей на теплоотдающих поверхностях, как при конвективном теплообмене, так и при кипении растворов неразрывно связаны и обусловлены процессами тепло- и массообмена в пристенном слое. Интенсивность теплообмена определяет не только температуру поверхности, но в значительной степени и температуру пристенного слоя, которая, в свою очередь, определяет степень насыщенности раствора и границы солеотложений.

Совместное исследование тепломассообменных характеристик растворов солей, содержащих сульфат кальция, и их изменений во времени дает возможность, помимо исследования кинетических и статических закономерностей накипеобразования, имеющего большое практическое значение, выявить особенности пристенного слоя при конвективном теплообмене и при кипении, при больших и малых тепловых нагрузках, при кипении моно-, полирастворов сульфата кальция и концентратов морской воды.

Кинетика кристаллизации в некоторых случаях определяет размеры необходимого оборудования, а также физико-химические свойства образовавшейся накипи: в зависимости от скорости отложений могут образовываться те или иные модификации сульфата кальция, растворимость которых определяет возможность проведения последующих мероприятий по смыванию накипи без значительных материальных затрат.

Для разработки простых и экономичных методов удаления сульфатных отложений с поверхностей нагрева необходимо также исследовать процессы, происходящие на теплоотдающей поверхности

одновременно с образованием накипи. В целом накипеобразование можно рассматривать как комплекс процессов кристаллизации в сочетании с процессами, происходящими на поверхности нагрева и в самой накипи.

Для условий работы испарителей морской воды и охлаждающих систем (малые тепловые нагрузки и давления) наиболее вероятными процессами, происходящими на поверхности нагрева и в накипи, видимо, можно считать процесс взаимодействия накипи с металлом (процесс коррозии) и, в основном, процессы дегидратации кристаллогидратов сульфата кальция, приводящие к образованию его безводных форм. Скорость растворения и величина растворимости сульфата кальция в воде зависят, в основном, от количества кристаллизационной воды, содержащейся в твердой фазе, и температуры, поэтому в некоторых случаях, зная кинетику дегидратации отложений, возможно не допустить полного обезвоживания накипи, после чего она становится практически нерастворимой в воде и удаление ее с поверхности нагрева значительно усложняется.

В настоящей работе, проведенной в лаборатории двухфазных систем ИВТ АН СССР, представлены результаты исследований кинетических и статических закономерностей накипеобразования и дегидратации накипи в условиях умеренных тепловых нагрузок и давлений при естественной конвекции и кипении.

Тепловые нагрузки и параметры растворов при проведении экспериментов выбирались в соответствии с условиями работы испарительных и охлаждающих систем (тепловые нагрузки до  $0,1 \text{ Мвт/м}^2$ , давления до 16 бар, широкий диапазон концентраций сульфата кальция в дистиллате; 0,1 и 1 молярных растворах хлорида натрия,



в растворах, имитирующих ионный состав каспийской морской воды при степенях упаривания I, 2, 3, 4, 5).

В I, II главах первого раздела рассматриваются теоретические и экспериментальные работы в области исследования закономерностей сульфатного накипеобразования. В результате анализа литературных данных сделаны следующие выводы:

1. Отложения кристаллогидратов сульфата кальция на теплоотдающих поверхностях происходит, в основном, вследствие гетерогенной кристаллизации, которая интенсифицируется с ростом температуры (из-за отрицательного коэффициента растворимости) и повышения концентрации, вызываемого упариванием раствора.

2. Современная теория кристаллизации не дает возможности не только математически описать процессы гетерогенных отложений, но и проводить инженерные расчеты для практических целей.

3. В работах ряда советских и зарубежных исследователей, рассматривающих повышение температуры как одну из основных причин сульфатного накипеобразования, не делается четкого различия между температурами стенки и в объеме, что вносит неопределенность в фиксации границ солеотложений. Недостаточно полно изучено также влияние ряда параметров на границы и кинетику накипеобразования.

4. Исследование закономерностей сульфатных отложений из морских вод сильно затрудняется из-за отсутствия данных по растворимости различных гидратных модификаций сульфата кальция в морской воде. Различие ионного состава каспийской воды (характеризующегося повышенным содержанием ионов  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и пониженным содержанием хлоридов и ионов щелочных металлов) и других вод океанско-

го происхождения требуют проведения специальных исследований закономерностей растворимости и отложения накипеобразователей из воды Каспийского моря.

5. Условия безнакипного режима работы поверхностей нагрева на морских водах пока окончательно не установлены. По данным одних авторов она может определяться кривой растворимости полугидрата, тогда как другие исследователи границей начала отложений считают кривую растворимости ангидрита.

6. В настоящее время имеется весьма ограниченный экспериментальный материал по исследованию закономерностей выделения легко и трудно растворимых солей из растворов при конвективном теплообмене и при кипении. Пока еще недостаточно надежны и теоретические расчеты концентраций солей, не допускающих накипеобразования.

7. Имеющиеся в настоящее время в литературе сведения о физико-химических свойствах отложений относятся, в основном, к котельной накипи, которая рассматривается как конечный продукт уже завершенных физико-химических превращений без учета кинетики самих процессов.

В главе III дано описание экспериментальной установки, методики проведения опытов, основных измерений и погрешностей эксперимента.

Исследования границ и кинетики сульфатных отложений проводились в установке с естественной циркуляцией, со встроенным в рабочую камеру электрическим нагревателем, состоящим из двух параллельных тонкостенных ( $\phi$  6/5,4,  $l = 250$  мм) стальных (марки ОХ18Н10Т) трубок, обогреваемых переменным током.



Тепловая изоляция и нихромовые электрические нагреватели, компенсирующие потери тепла в окружающую среду, позволяли проводить опыты в изотермических условиях (отсутствие потока тепла через стенки установки контролировалось тремя дифтермопарами) Температура в объеме регулировалась и поддерживалась постоянной в широком диапазоне температур регулированием расхода охлаждающей воды через холодильники, выполненные в виде двух параллельных трубок и вваренных в корпус установки. Давление в автоклаве создавалось плунжерным насосом, им же производилась подпитка установки раствором после отбора проб.

Соотношение рабочего объема к поверхности нагрева выбрано  $\sim 1 \text{ м}^3/\text{м}^2$  с тем, чтобы небольшие отложения соли на трубках нагревателя вызвали заметное снижение начальной концентрации раствора, а скорости солеотложений можно было измерять непосредственно по убыванию концентрации раствора во времени. Повышая температуру в объеме при постоянных тепловой нагрузке, давлении и уровне в автоклаве, фиксировались все параметры в момент времени, соответствующий началу снижения концентрации раствора и росту температуры теплоотдающей поверхности, которая становится несколько выше температуры стенки на дистиллате в таких же условиях. Этот момент принимался за начало солеотложения. Измеренные в момент начала солеотложения параметры определяют концентрацию начала солеотложений при заданных условиях.

При исследовании временных границ начала солеотложений устанавливалась одна определенная температура поверхности нагрева и от опыта к опыту менялась начальная концентрация раствора. Для различных степеней пересыщения по температуре стенки

определялось время, необходимое для начала отложения солей. В некоторых случаях опыты проводились при одной постоянной концентрации, но от опыта к опыту менялась температура стенки.

Концентрации ионов кальция определялись методом титрования проб трилоном Б. Максимальные погрешности опытов при химических анализах составляли 4%; при определении температуры  $\sim 2^\circ\text{C}$ , тепловой нагрузки  $\sim 5,4\%$ .

В главах IV, V изложены результаты исследований на моно и полирастворах сульфата кальция.

Расчетным путем произведена оценка наиболее медленной составляющей гетерогенной кристаллизации (определяющей кинетику), базируясь на работы Бубена, Франка-Каменецкого, Скрыбина и учитывая тепловые и гидродинамические условия проведения опытов. Как показали расчеты, скорость кристаллизации определяется массопередачей через пристенный слой - скоростью, с которой ионы сульфата кальция достигают поверхности нагрева.

Результаты экспериментальных исследований показали, что при тепловых нагрузках  $0,04 + 0,1 \text{ Мвт}/\text{м}^2$  и давлениях 6 и 16 бар и одинаковых начальных концентрациях в момент начала отложения солей на стенке температура в объеме и недогрев раствора до  $t_s$  определяются тепловой нагрузкой, которая, в свою очередь, определяет температуру стенки. Чем больше тепловая нагрузка, тем при более низких температурах раствора (более высоких недогревах) начинаются отложения. Разность температур в объеме в момент начала отложений для двух тепловых нагрузок и одинаковых концентраций примерно постоянна и равна разности температурных напоров стенка - объем жидкости при этих же тепловых нагрузках на дистиллате.



При тепловой нагрузке  $0,04 \text{ Мвт/м}^2$  в момент начала отложения температура в объеме почти не отличается от температурного предела растворимости полугидрата сульфата кальция, поэтому для монорастворов нагрузку  $0,04 \text{ Мвт/м}^2$  можно рассматривать как предельную, разделяющую области чисто гетерогенной кристаллизации от кристаллизации смешанной.

Проведенные опыты показали, что при конвективном теплообмене концентрации начала отложения сульфата кальция практически не зависят от тепловой нагрузки, температуры в объеме, недогрева до температуры насыщения  $t_s$  и определяются, в основном, температурой стенки. Чем больше начальная концентрация раствора, тем меньше температура стенки, при которой начинаются отложения и наоборот, при малых начальных концентрациях отложения начинаются при более высоких температурах стенки. В целом зависимость  $S_{нач} = f(t_{cm})$  близка к линейной.

Наибольший практический интерес, однако, представляют концентрации раствора, при которых отложения на стенке в данных температурных условиях прекращаются, которые можно рассматривать как предельные, обеспечивающие безнакипный режим работы поверхности нагрева. Концентрации прекращения отложения соли от температуры стенки, как показали опыты, также определяются температурой стенки и близки к пределу растворимости сульфата кальция по температуре стенки на дистиллате. Расхождение экспериментально полученных конечных концентраций и предела растворимости по температуре стенки составляет порядка  $0,04-0,08 \text{ г/л}$ . (рис. I).

Разность между температурой стенки в момент начала отложения и температурой, соответствующей пределу растворимости соли,

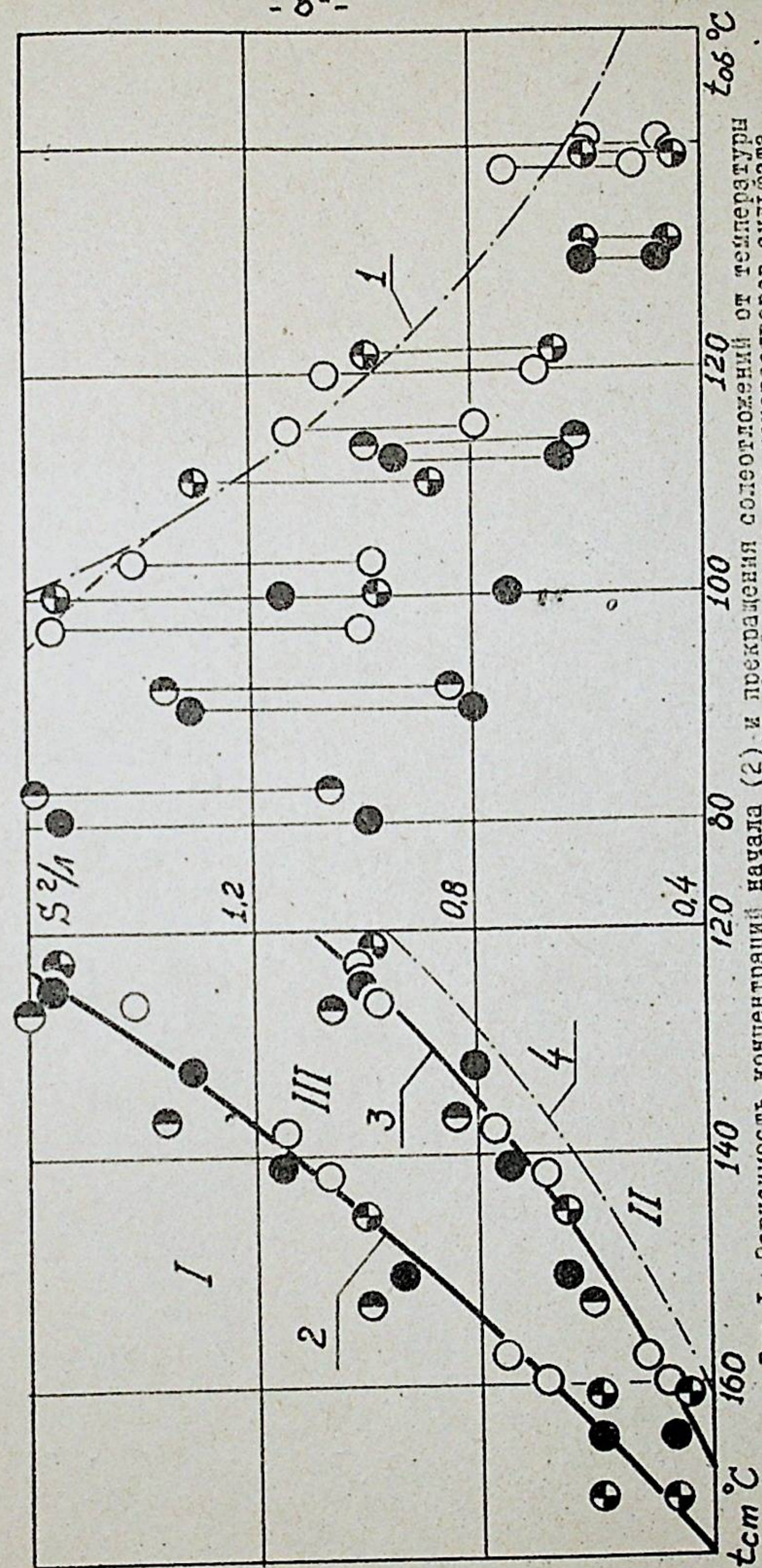


Рис. I. Зависимость концентрации начала отложения (2) и прекращения отложения от температуры в объеме и от температуры стенки (3) на дистиллате для монорастворов сульфата кальция при конвективном теплообмене. 1 - растворимость по  $t_{cm}$ . 4 - то же по  $t_{cm}$ .

Обозн.	$q, \text{ Мвт/м}^2$	$P, \text{ бар}$
●	0,1	6
○	0,04	6
●	0,1	16
○	0,04	16



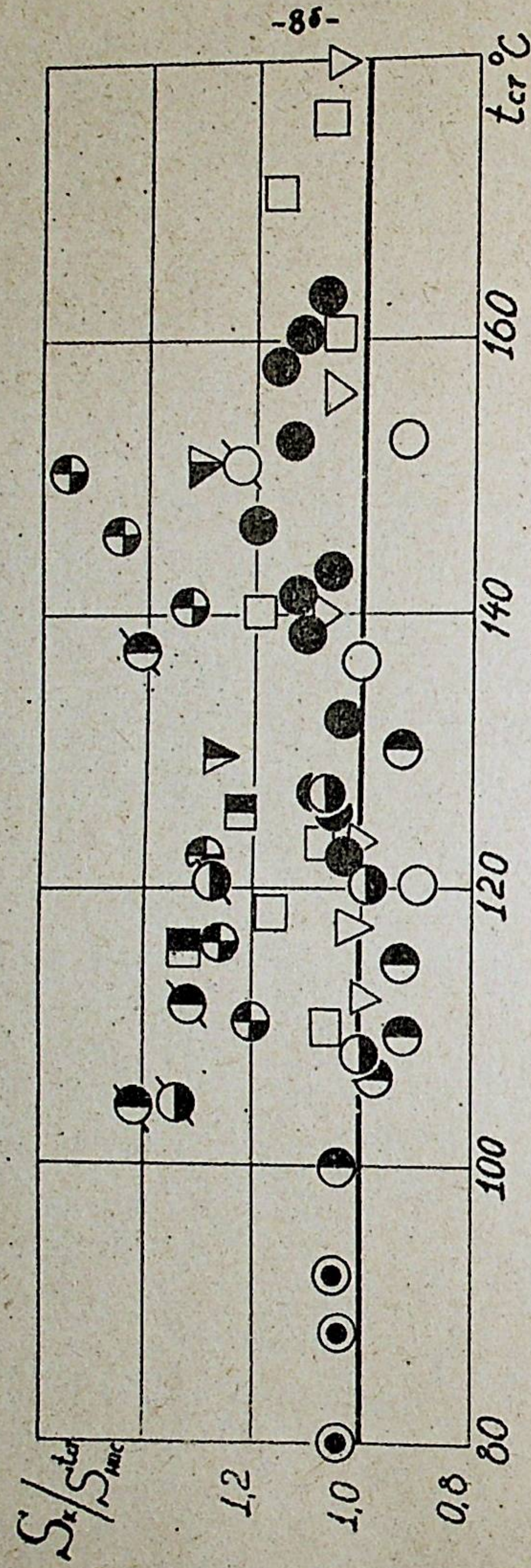


Рис. 2. Зависимость относительных пересыщений прекращения солеотложений для различных растворов при разных режимах теплообмена.

Обозн.	Монораств. $\text{CaSO}_4$	1M P-NaCl + $\text{CaSO}_4$	0,1M P-NaCl + $\text{CaSO}_4$	Каспийская морская вода			Данные Калабина
				n=1	n=2	n=3	
Без кипения	●	□	▽	○	⊖	⊖	⊙
Кипение	⊕	■	▽	⊖	⊖	⊖	

- 9 -

определяет величину пересыщения в пристенном слое, обеспечивающего начало кристаллизации с минимальной задержкой во времени. Для диапазона концентраций от 0,4 г/л до 1,6 г/л по температурам стенки определены 3 зоны: а) зона I, соответствующая неустойчивому (метастабильному) состоянию пристенного слоя; б) зона II - стабильному состоянию; в) зона III, в которой происходит кристаллизация соли с запаздыванием или без запаздывания во времени (рис.1).

Рассмотренные выше результаты относятся к области конвективного теплообмена. Существенно отличные результаты были получены при кипении растворов сульфата кальция.

Были проведены специальные опыты при одинаковых концентрациях и температурах стенки, но при различных режимах теплоотдачи: в одном случае раствор кипел (давление 1 бар,  $t_{ст} \approx 122^\circ\text{C}$ ), в другом кипение исключалось путем создания соответствующего давления (давление 6 бар,  $t_{ст} \approx 121^\circ\text{C}$ ). Как показали опыты, разность между конечной концентрацией и пределом растворимости сульфата кальция по температуре стенки при кипении почти вдвое больше, чем при отсутствии кипения, т.е. в одинаковых температурных условиях на стенке при кипении растворов выпадает значительно меньше накипи, чем при конвективном теплообмене.

Аналогичные результаты были получены при работе на I и 0,1 молярных растворах NaCl, содержащих сульфат кальция в разных количествах. Относительные пересыщения прекращения солеотложений по температуре стенки независимо от состава и концентраций раствора при конвективном теплообмене близки к единице, тогда как при кипении отношение  $S_{кон}/S_{нос}^{ст}$  существенно выше единицы (рис.2).



В главе VI рассмотрены результаты исследований на концентратах каспийской морской воды при степенях упаривания I, 2, 3, 4, 5.

Растворимость кристаллогидратов сульфата кальция в растворах, имитирующих ионный состав каспийской морской воды, определялась расчетным путем с учетом разложения бикарбонат ионов приводящего к снижению концентрации ионов кальция, а также с учетом избытка сульфат-ионов.

Увеличение концентрации ионов щелочных металлов и хлоридов в растворе уменьшает коэффициент активности в уравнении произведения растворимости сульфата кальция:

$$M_{CaSO_4} = m_{Ca^{2+}} \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot m_{SO_4^{2-}} \cdot f_{SO_4^{2-}} = m_{CaSO_4}^2 \cdot f_{CaSO_4}^2 \quad (1)$$

где  $m$  - концентрация ионов в г-ион/л,  $f$  - коэффициент активности ионов, определяемый уравнением Дебая-Гюкеля, при пользовании которым наибольшие трудности связаны с точным определением диаметров гидратированных ионов. Однако данные Маршалла позволяют избежать расчета эффективных диаметров ионов: для этого по ионному составу концентратов морской воды при степенях упаривания I, 2, 3, 4, 5 были подсчитаны значения ионной силы раствора и затем используя зависимости растворимости  $CaSO_4$  от ионной силы раствора, полученные Маршаллом, были определены пределы растворимости бигидрата, полугидрата и ангидрита при различных температурах и степенях упаривания раствора. Влияние избытка одноименных ионов на растворимость сульфата кальция учитывалось по формуле:

$$m_{Ca^{2+}} = - \frac{\Delta m_u}{2} + \sqrt{\frac{\Delta m_u^2}{4} + m_n} \quad (2)$$

где  $\Delta m_u$  - избыток сульфат ионов,  $m_n$  - растворимость сульфата кальция в полирастворе, не содержащем одноименных ионов.

Результаты расчетов показали, что растворимость ангидрита с упариванием раствора практически не меняется (до  $h=5$ ) и определяется, главным образом, температурой растворителя. Растворимость бигидрата и полугидрата с увеличением степени упаривания незначительно возрастает, при  $h=3+4$  достигает максимума и далее несколько снижается. Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с выводами И.З.Макинского, Калабина и др., исследовавших растворимость сульфата кальция в морской воде при малых (до  $100^\circ C$ ) температурах.

Как и следовало ожидать, растворимость сульфата кальция в Каспийской морской воде оказалась ниже, чем в водах океанского происхождения, растворимость  $CaSO_4$  в которых определялись американскими (в водах Атлантического океана) и французскими (в водах Средиземного моря) исследователями.

Получены зоны пределов растворимости ангидрита, полугидрата и бигидрата в Каспийской воде (до температур  $150^\circ C$ ) с учетом относительной стабильности растворимости сульфата кальция при одной и той же температуре и небольших степенях упаривания.

Для определения границ начала солеотложений там же были нанесены экспериментальные значения конечных (стабилизированных) концентраций ионов кальция при конвективном теплообмене и при кипении, т.е. наносились значения предельных концентраций, не допускающих в данных температурных условиях образования накипи (рис.3).

При отсутствии кипения концентрации конца солеотложений достаточно хорошо укладываются в область растворимости полугидрата сульфата кальция по  $t_{cm}$ . При кипении они, как правило, оказыва-



лось несколько выше предела растворимости полугидрата. Полученные зависимости относительных пересыщений прекращения солеотложения по  $S_{кон}/S_{нос}^{t_{ст}}$  для случаев конвективного теплообмена и при кипении морской воды показали, что независимо от степени упаривания раствора при конвективном теплообмене концентрации прекращения солеотложений для всех значений температур стенки близки к единице, тогда как при кипении отношения  $S_{кон}/S_{нос}^{t_{ст}}$  значительно больше единицы. (рис. 2).

Таким образом, при работе на морской воде, также как и в случае моно и полирастворов, кипение может заметно облегчить работу теплоотдающих поверхностей, отодвигая начало образования накипи в область более высоких температур поверхности нагрева.

По данным Хамера и Ланжелю полугидрат сульфата кальция из раствора выделяется сразу же по достижении предела растворимости, ангидрит же может длительно оставаться в состоянии пересыщения, однако, с повышением температуры его устойчивость снижается. В океанской воде ангидрит менее устойчив, чем в Каспийской воде, т.к. предел растворимости безводного сульфата кальция в этих водах достигается при более высоких температурах, чем в концентратах Каспийской воды. Вероятно, этим можно объяснить расхождение между некоторыми результатами, полученными на Каспийской воде и водах океанского происхождения. Предел растворимости ангидрита для океанских вод в большинстве случаев рассматривается как граница безнакипной работы поверхности нагрева, по немногочисленным данным для Каспийской морской воды, в том числе и по результатам настоящей работы, границей безнакипного режима на Каспийской воде следует считать предел растворимости полугидрата сульфата кальция (по температуре стенки), несмотря на

то, что растворимость полуводного сульфата кальция превышает растворимость ангидрита.

Полученные результаты позволяют сделать также ряд предположений о кинетике накипеобразования и оценить некоторые количественные характеристики кристаллизации. Приняв, что коэффициент теплоотдачи при постоянной тепловой нагрузке от наружного слоя накипи к раствору примерно равен коэффициенту теплоотдачи от поверхности металла к дистиллату, можно считать, что температура поверхности накипи в процессе накипеобразования практически постоянна и равна  $t_{ст}^{уст}$  и кристаллизация соли происходит в относительно изотермических условиях.

В результате обработки опытных данных в виде зависимостей относительного пересыщения раствора в пристенном слое по температуре стенки  $S/S_{нос}^{t_{ст}}$  от времени, отсчитанного с момента установления заданного значения температуры теплоотдающей поверхности были получены характерные кинетические зависимости роста отложений во времени при постоянной температуре стенки и при различных, меняющихся от опыта к опыту, начальных концентрациях раствора.

Анализ кинетических кривых показал, что с увеличением исходной концентрации раствора время, необходимое для начала накипеобразования уменьшается, а время кристаллизации незначительно возрастает. К такому же результату приводит увеличение от опыта к опыту температуры стенки при постоянных начальных концентрациях раствора. Следовательно, способ увеличения пересыщения в пристенном слое роли не играет и индукционный период и скорость накипеобразования определяются только пересыщением раствора в пристенном слое. После стабилизации отложений кривые асимптотически приближаются к пределу растворимости сульфата кальция по темпе-



ратуре стенки. Таким образом, оказывается, что стабилизированная концентрация не зависит от начальной степени пересыщения и определяется только температурой стенки.

Интенсивности накипеобразования для растворов с определенной начальной концентрацией при разных тепловых нагрузках и давлениях, температурах и недогревах жидкости до температуры насыщения, но одинаковых температурах стенки, как показали опыты, достаточно хорошо совпадают между собой. Увеличение скорости отложений наблюдалось при росте температуры стенки или концентрации раствора, т.е. при увеличении пересыщения в пристенном слое. Остальные параметры оказывают влияние на кинетику лишь постольку, поскольку они определяют температуру теплоотдающей поверхности.

Для морской воды при степенях упаривания  $n=2$  и температурах стенки  $>100^{\circ}\text{C}$ , когда морская вода становится пересыщенной по сульфату кальция как по температуре стенки, так и по температуре в объеме, кристаллизация происходит одновременно в объеме раствора и на обогреваемой стенке, причем скорость кристаллизации в объеме намного превышает скорость гетерогенной кристаллизации на стенке. В таких условиях процесс выделения сульфата кальция из морской воды разграничивается на два этапа: на первом этапе, при смешанной кристаллизации, происходит быстрое падение концентрации до предела растворимости по температуре в объеме, и на втором этапе, при гетерогенной кристаллизации, происходит более медленное снижение концентрации до предела, близкого к пределу растворимости по температуре пристенного слоя.

Во II разделе рассматриваются результаты исследования кинетики дегидратации сульфатной накипи непосредственно на поверхнос-

ти нагрева при контакте с кипящим раствором и определения содержания различных гидратных модификаций гипса, в накипи после прекращения солеотложений в зависимости от времени пребывания отложений на стенке, температуры поверхности нагрева, состава и концентрации раствора.

Согласно молекулярной формуле гипса, двухводный сернокислый кальций, переходя в полугидрат, теряет 15,7% веса, а при переходе полуводного сульфата кальция в ангидрит последний теряет 6,2% веса. Вышеуказанные переходы происходят при определенных температурах. Переходные температуры сильно зависят от количества и состава посторонних примесей, происхождения соли, условий проведения обезвоживания и т.д. Исходя из этого, в программу исследований было включено определение температур начала потери гидратной влаги бигидратом и полугидратом (для чистой соли, из которой готовились растворы, а также для накипей, образовавшихся из рабочих растворов).

Для исследования накипи был использован весовой метод, применяемый при изучении кинетики дегидратации кристаллогидратов и термического разложения твердых веществ.

Определив в сушильном шкафу при соответствующих температурах перехода  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4$  потери кристаллизационной влаги бигидратом и полугидратом  $W_1$  и  $W_2$ , легко найти потерю влаги накипью непосредственно на поверхности нагрева:

$$a = 15,7 - W_1 \quad \% \tag{3}$$

$$b = 6,2 - W_2 \quad \% \tag{4}$$

где  $a$  - полная потеря кристаллизационной влаги на стенке,  $b$  - потеря влаги на стенке полугидратом,  $a-b$  - соответственно, потеря влаги только бигидратом, 15,7% - максимально возможное



уменьшение веса пробы (в процентах) при дегидратации гипса до полугидрата, 6,2% - полугидрата до ангидрита. Если  $b = 0$ , то накипь не содержит ангидрита, если  $a = 0$ , отсутствует бигидрат. При  $a \neq 0$  и  $b \neq 0$  накипь содержит все три модификации сульфата кальция в различных количествах.

Исследования кинетики и дегидратации проводились на экспериментальной установке, представляющей собой горизонтальную электрически обогреваемую тонкостенную трубку  $\phi = 6$  мм ( $\delta_{ст} = 0,2$  мм,  $l = 60$  мм), погруженную в емкость с исследуемым раствором, которая, в свою очередь, помещалась в водяную баню. Опыты проводились при постоянных тепловой нагрузке, уровне раствора и температуре в объеме. С момента появления накипи, который фиксировался визуально и по увеличению температуры стенки, засекалось время и через увеличивающиеся от опыта к опыту промежутки времени производился анализ накипи на содержание кристаллизационной воды. Полученные результаты обрабатывались в виде зависимостей изменения количества гидратной влаги в накипи во времени. Параллельно проводились исследования состава отложений, полученных в автоклавах при более высоких значениях температур стенки.

В таблице I приведены экспериментальные значения температур начала дегидратации гипса и полугидрата для чистой соли и накипей, образовавшихся на поверхности нагрева из монораствора гипса и растворов, имитирующих ионный состав морской воды с различными степенями упаривания:

Таблица I

Наименование:	Температура дегидратации гипса до полугидрата, °C	Температура дегидратации полугидрата до ангидрита, °C
Химически чистый сернокислый кальций	99,5	110
Накипь из монораствора	89	105
Накипь из каспийской морской воды при $n = 2$	87 + 88,0	107 - 108
То же $n = 3$	76 + 79 <sup>x/</sup>	102
То же $n = 4$	73 + 75 <sup>x/</sup>	100

x/ данные ориентировочные

Как видно из таблицы I, для химически чистой соли характерны наиболее высокие температуры перехода из одной гидратной модификации в другую. Для накипей морской воды температуры перехода с увеличением степени упаривания снижаются. Возможно; это объясняется изменением кристаллической структуры накипи по сравнению с чистой солью, вызванного присутствием примесей, количество которых в растворе и отложениях с увеличением степени упаривания резко возрастает.

Кинетические характеристики дегидратации чистого гипса и полуводного сульфата кальция в изотермических условиях были получены соответственно при температурах 99,5°C и 110°C. Как показали опыты, гипс вначале быстро теряет кристаллизационную воду, затем процесс замедляется и прекращается через ~420 мин. При обезвоживании полуводного сульфата кальция до ангидрита дегидратация протекает равномернее, без особых резких скачков скорости в ту или

816612  
 Центральная научная  
 Библиотека  
 Академии наук Киргизской ССР



другую сторону и заканчивается примерно через 6 часов. Тангенсы углов наклона касательных к кинетическим кривым представляют собой локальные скорости дегидратации  $\frac{dv}{dt}$  и определяются температурой среды.

Однако полученные экспериментальные результаты для чистой соли представляют лишь методический интерес, т.к. дегидратация сульфатной накипи на обогреваемой стенке происходит в совершенно других условиях, и естественно, результаты исследований на чистой соли не могут быть распространены на процессы дегидратации отложений на стенке.

Дегидратация сульфатной накипи на поверхности нагрева происходит сразу же после начала образования первичных кристалликов. В дальнейшем скорость дегидратации тесно связана с кинетикой накипобразования: наращивание слоя отложений увеличивает температуру стенки и интенсивность дегидратации находящихся непосредственно у стенки слоев накипи, а градиент температуры в толще накипи приводит к неоднородному распределению кристаллизационной влаги по толщине отложений. Анализ показал, что наружный слой, как правило, содержит значительно больше кристаллизационной воды, чем плотно прилегающие к стенке слои соли. В зависимости от температуры стенки и времени пребывания накипи на стенке последняя может дегидратироваться по всей толщине отложений, хотя не исключена возможность обратной гидратации наружного слоя из-за непосредственного контакта с раствором.

Как показали полученные зависимости потери кристаллизационной влаги накипью на стенке во времени (рис.4), отложения, образовавшиеся из монораствора гипса и из морской воды при степени упаривания  $n = 2$ , на поверхности нагрева дегидратируются только

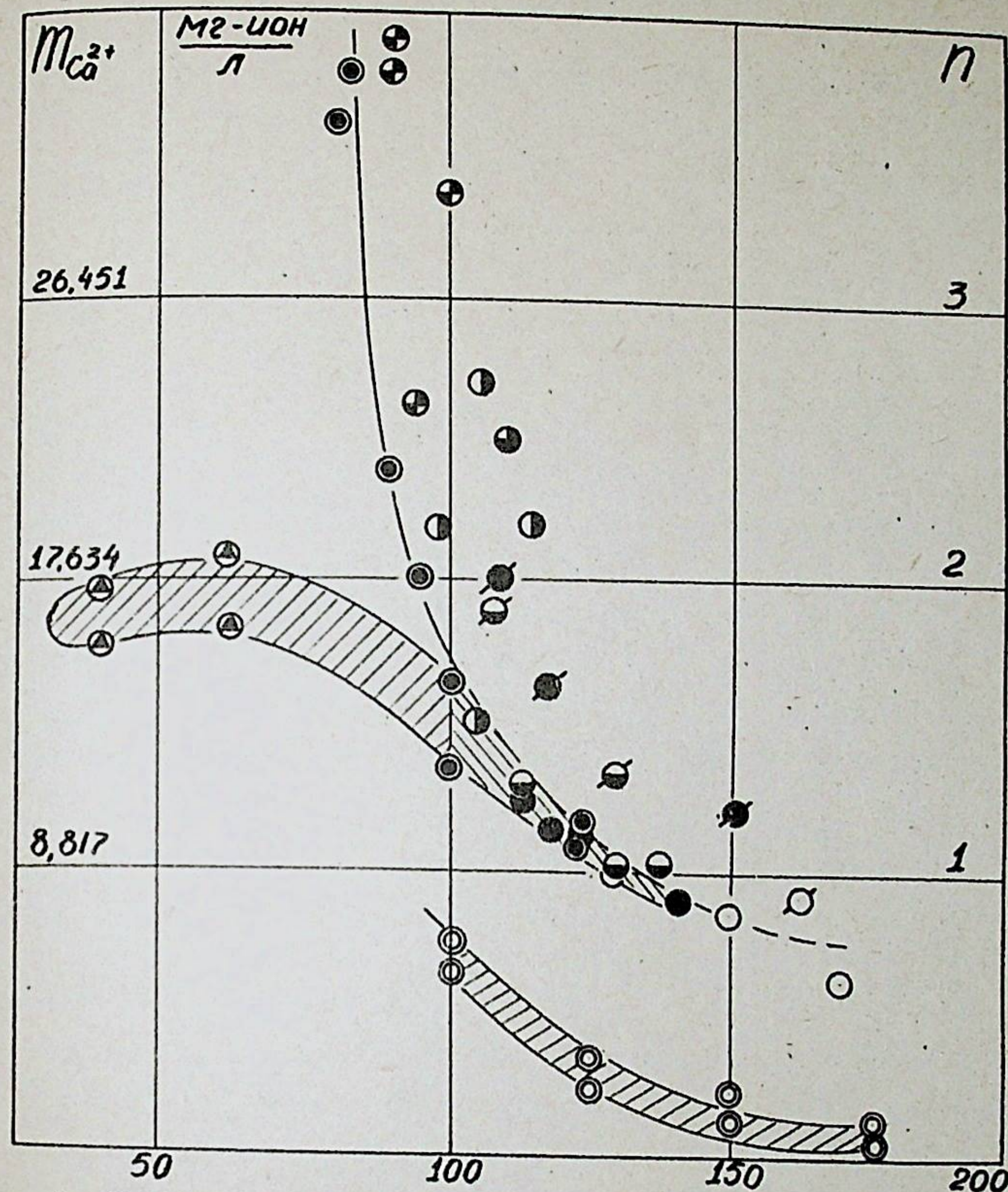


Рис.3. Границы безнакипной работы на Каспийской морской воде.

Условные обознач:  $\ominus$  - предельная растворимость гипса в морской воде,  $\odot$  - то же для полугидрата,  $\oplus$  - то же для ангидрита.

Стабилизированные концентрации растворов:

Степень упаривания	1	2	3	4	5	кипение:
Обознач: б/к	$\circ$	$\ominus$	$\odot$	$\oplus$	$\oplus$	$\bullet$



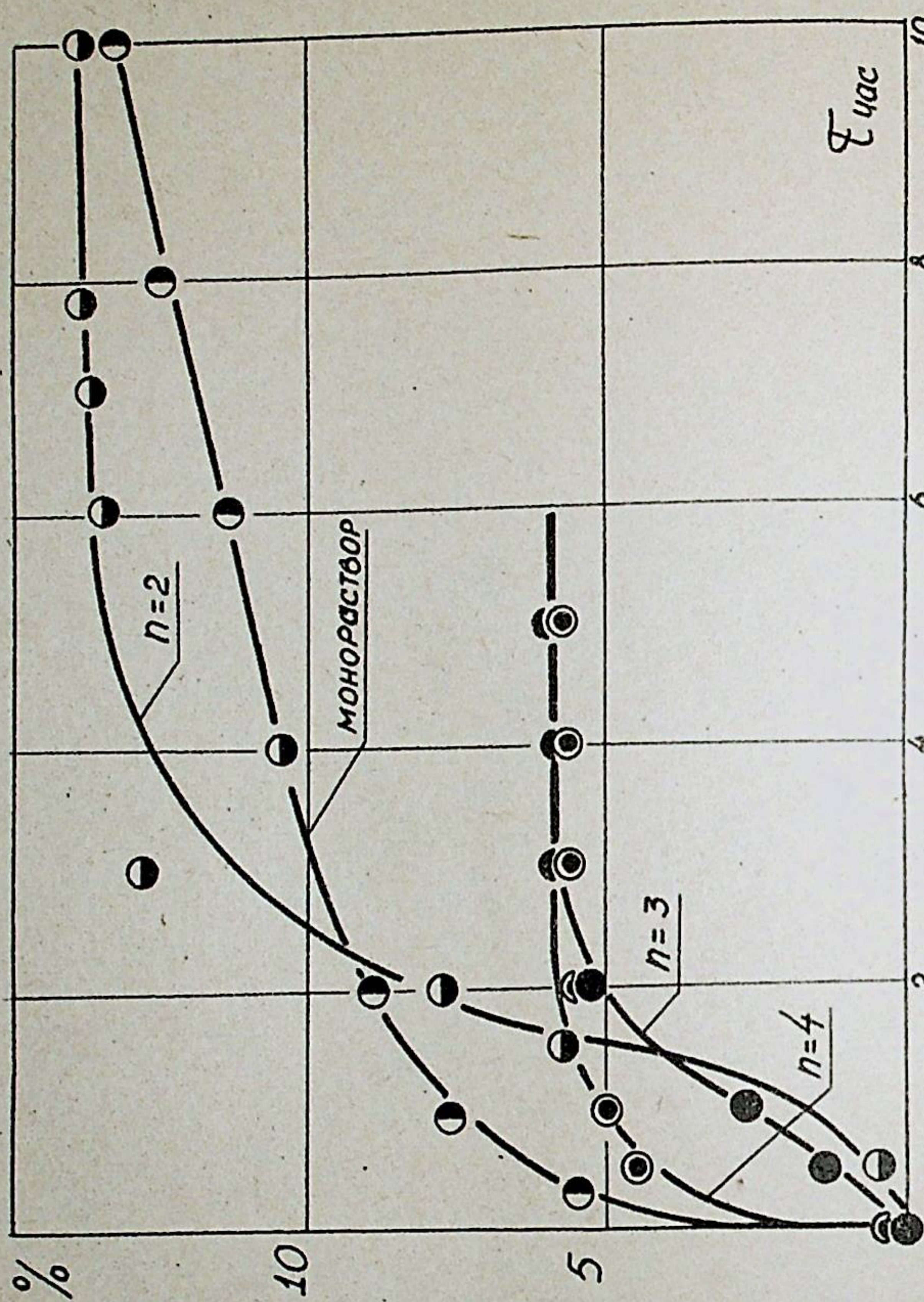


Рис. 4. Кинетические зависимости дегидратации накипей из морской воды при  $n = 2, 3, 4$ , и концентратов Каспийской воды при  $n = 2, 3, 4$ .

до полугидрата, несмотря на то, что температура стенки на всем протяжении солеотложений превышала температуру перехода полугидрата в ангидрит, обнаруженную в атмосферных условиях для высушенной (без адсорбированной влаги) накипи. Мало вероятно, что ангидрит, являясь наиболее устойчивой формой сульфата кальция, образуясь на стенке, мог быстро гидратироваться до полугидрата. Скорее всего можно ожидать обратной гидратации полугидрата до гипса, однако, как показали опыты, после 12-часового пребывания накипи на стенке бигидрат в отложениях практически отсутствовал. Помимо этого, если учесть, что отложение накипи на стенках в небольших количествах при малых тепловых нагрузках не вызывает резких изменений температур стенки, а точка перехода полугидрата в ангидрит для накипи из морской воды при  $n = 2$  лишь на  $1 + 2^{\circ}\text{C}$  ниже, чем для накипи из монораствора (см. таблицу I); можно предположить, что отлагаясь в небольших количествах и находясь на стенке в равные промежутки времени относительно в одинаковых тепловых условиях, сульфат кальция в обоих случаях примерно одинаково дегидратируется.

В первые минуты дегидратации полугидрат содержится, в основном, в прилегающих к стенке слоях накипи. Далее, когда кристаллизация прекращается, дегидратация продолжается и отложения обезвоживаются по всей толщине накипи до полугидрата. Накипь из морской воды при степенях упаривания 3,4, в отличие от рассмотренных выше случаев, в течение  $3 + 6$  часов почти полностью обезвоживаются до ангидрита. Средние (и локальные) скорости дегидратации определяются степенью упаривания, с увеличением которой дегидратация протекает значительно быстрее.



Результаты исследований состава накипи из монорастворов после полуторачасового пребывания на поверхности нагрева при разных значениях температур стенки, а также изменение состава сульфатной накипи во времени при  $t_{cr} = const$  показали, что поведение сульфатной накипи на поверхности нагрева определяется, в основном, температурой этой поверхности и временем пребывания накипи на стенке. При повышенных значениях температуры стенки (150 - 200°C) даже при сравнительно небольшой продолжительности контакта накипи с поверхностью нагрева содержание кристаллизационной воды в отложениях становится незначительным. К такому же результату приводит увеличение времени пребывания накипи на стенке при более низких температурах поверхности нагрева.

Таким образом, проведенные исследования показали, что процессы дегидратации накипи при малых тепловых нагрузках определяются, в основном, температурой поверхности нагрева, т.е. зависят от интенсивности теплообмена.

Гидратные модификации сульфатных отложений из полирастворов и морской воды, помимо температуры стенки и времени пребывания накипи на поверхности, сильно зависят от ионного состава раствора.

#### ВЫВОДЫ

Исследования статических и кинетических закономерностей накипеобразования из моно- и полирастворов сульфата кальция и растворов, имитирующих ионный состав каспийской морской воды в условиях умеренных тепловых нагрузок и давлений при естественной конвекции и кипении показали, что:

1. При конвективном теплообмене концентрации начала и кинетика солеотложений определяются только температурой теплоотдающей поверхности и не зависят от недогрева в объеме, тепловой нагрузки и давления.

2. Кинетика накипеобразования на стенке определяется пересыщением раствора в пристенном слое, независимо от фактора, вызвавшего это пересыщение. Рост начальной концентрации раствора или увеличение температуры теплоотдающей поверхности приводит к одинаковой интенсификации солеотложений.

3. Индукционный период накипеобразования (также как и интенсивность отложений) является функцией пересыщения в пристенном слое и ионного состава растворителя. Как при конвективном теплообмене, так и при кипении для монорастворов время до начала кристаллизации превышает индукционный период для полирастворов и концентратов морской воды, т.е. устойчивость сульфата кальция, растворенного в дистилляте, превосходит его устойчивость в растворе в присутствии ионов других солей.

4. Граница безнакипного режима для аппаратов, работающих на концентратах Каспийской морской воды, представляет предел растворимости полугидрата сульфата кальция в морской воде при данной степени упаривания по температуре теплоотдающей поверхности.

5. При одной и той же температуре стенки процесс кипения по сравнению с конвективным теплообменом отодвигает начало солеотложений в область более высоких концентраций или температур.

6. Основные закономерности накипеобразования для различных растворов независимо от концентраций и состава компонентов сис-



темы качественно идентичны.

7. Количественные зависимости солеотложений для различных растворов, помимо температуры стенки, определяются растворимостью сульфата кальция в данной системе, т.е. зависят от ионного состава растворителя.

8. Температуры начала дегидратации гипса и полугидрата максимальны для химически чистой соли и накипи, образовавшейся из монораствора. Температуры перехода для накипей из морской воды снижаются с увеличением степени упаривания.

9. Поведение сульфатной накипи на поверхности нагрева, так же как и закономерности отложений определяется, в основном, температурой этой поверхности и временем пребывания накипи на стенке. Чем выше температура стенки и больше время контакта накипи со стенкой, тем меньше гидратной влаги содержит накипь и тем ниже ее растворимость.

10. Кинетика и степень дегидратации сульфатных отложений из полирастворов, помимо температуры стенки и времени пребывания накипи на поверхности, сильно зависят от ионного состава растворителя.

Материал диссертации докладывался на III научно-технической конференции Института высоких температур АН СССР и опубликован в печати:

1. Чихладзе Н.М., Невструева Е.И. "Закономерности отложения сульфата кальция на поверхностях нагрева при малых тепловых нагрузках", Теплоэнергетика, №9, 1968г.

2. Невструева Е.И., Чихладзе Н.М. "Дегидратация сульфатной накипи на поверхности нагрева", Известия АН СССР, серия "Энергетика и транспорт", 1969 ( в печати).