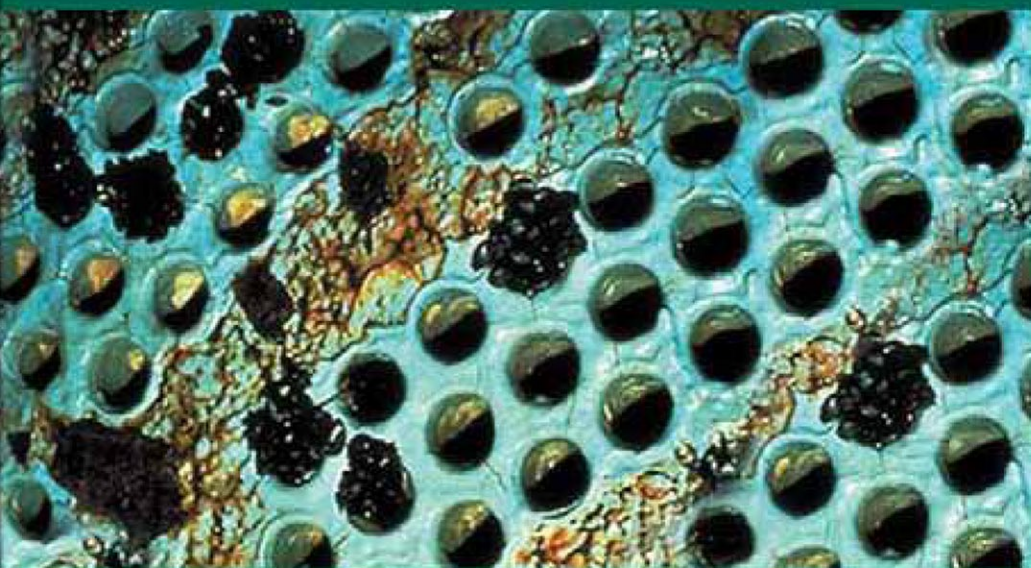


Зеттлер Х. У.

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТОКА НА ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТЕПЛООБМЕНА



ОСНОВЫ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ

УДК 532.546:536.24
ББК 30.124:31.31
3-58

Кафедра Технологии химического производства,
Университет Суррея

Руководитель:
Профессор, д. т. н. Х. Мюллер-Штайнхаген,
член Королевской академии технических наук

Гилдфорд, Великобритания
Январь 2002

Перевод с английского.

Под редакцией к. т. н. Деменка С. Л.

3-58 Зеттлер Х. У. Влияние свойств поверхности и распределения потока на загрязнение поверхностей теплообмена / Пер. с англ. – СПб.: Страта, 2014. – 452 с.

ISBN 978-5-906150-13-4

Загрязнение поверхностей и коррозия являются наиболее серьезными проблемами для разработчиков и предприятий, эксплуатирующих промышленное оборудование, в частности, теплообменники. В настоящей работе изучено влияние свойств поверхности (шероховатости и свободной энергии) на формирование кристаллических, биологических и парафиновых отложений, а также на процесс коррозии.

Предназначена для специалистов-теплотехников, занимающихся решением теоретических и прикладных задач по тепло- и массообмену.

ISBN 978-5-906150-13-4

© Hans Ulrich ZETTLER, 2002
© Издательство «СТРАТА», 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	13
КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ	17
БЛАГОДАРНОСТИ	20

I. ВВЕДЕНИЕ.....	21
------------------	----

ГЛАВА II.

Основы процесса загрязнения	31
2.1 Механизмы загрязнения	31
2.2 Стадии загрязнения	34
2.3 Кривые загрязнения и скорость его роста.....	35
2.5 Затраты на борьбу с загрязнениями	45
2.6 Методы удаления загрязнения и смягчение его последствий	48

ГЛАВА III.

Загрязнение систем водяного охлаждения.....	51
3.1 Кристаллизационное загрязнение и кристаллизация солей	51
3.1.1 Растворимость CaSO_4	52
3.1.2 Водный раствор сульфата кальция	55
3.1.3 Нуклеация или зарождение центров кристаллизации.....	57
3.1.4 Рост кристаллов.....	59
3.2 Биологическое загрязнение.....	62
3.2.1 Речная вода Рейна (Германия)	64

ГЛАВА IV.

Отложение парафина в оборудовании нефтегазовой промышленности.....	67
4.1 Отложения парафина в трубопроводах	67
4.2 Механизмы отложения парафина	67
4.3 Процесс отложения парафина	70
4.3.1 Свойства парафиновых углеводородов	71

4.3.2 Механизм отложения парафина в трубопроводе	72
4.3.3 Параметры, влияющие на отложение парафинов	73
4.3.3.1 Время	73
4.3.3.2 Скорость потока	75
4.3.3.3 Температура	78
4.3.3.4 Концентрация	81
4.3.3.5 Примеси	82
4.3.3.6 Свойства поверхности	83
4.3.4 Старение	83
4.3.5 Накопление и удаление	84
 ГЛАВА V.	
Характеристика поверхности и методы ее модификации	85
5.1 Краевой угол и поверхностная энергия	85
5.1.1 Краевой угол	85
5.1.2 Поверхностная энергия	86
5.2 Расчет поверхностной энергии	88
5.2.1 Метод Owens, Wendt, Rabel и Kaelbelle	88
5.2.2 Метод Schulz	89
5.3 Прибор для измерения краевых углов. Методика измерения	92
5.4 Структура поверхности	94
5.4.1 Щуповой метод измерения шероховатости	98
5.4.2 Атомно-силовой микроскоп	99
5.5 Методы модификации поверхности	101
5.5.1 Ионная имплантация	102
5.5.2 Ионное распыление/несбалансированное магнетронное распыление	108
5.5.3 Карбонитрация и оксидирование	109
5.5.4 Покрытие Ni-P-ПТФЭ	111
5.5.5 Метод химического осаждения из пара	114
5.5.6 Кистевая гальванотехника	116
5.5.7 Модификация поверхностной шероховатости	117
5.5.7.1 Электрополирование	117
5.5.7.2 Травление	118
5.5.8 Свойства поверхностей и загрязнение — известные на сегодня данные	119
 ГЛАВА VI.	
Снижение отложений	
парафина методом модификации поверхности	126
6.1 Экспериментальный стенд для исследований	
отложений парафина	127

6.1.1 Экспериментальный стенд для динамических испытаний	128
6.1.2 Приготовление раствора парафина	131
6.1.3 Подготовка к измерениям	132
6.1.4 Завершение измерений	132
6.2 Результаты измерений и обсуждение методов снижения отложений парафина в нефтегазовой промышленности	133
6.2.1 Свойства поверхности	133
6.2.2 Измерения методом «холодного пальца»	138
6.2.3 Экспериментальные исследования при течении раствора	141
6.2.3.1 Порядок испытаний	141
6.2.3.2 Влияние расхода раствора на отложение парафина	141
6.2.3.3 Влияние шероховатости поверхности на отложение парафина	143
6.2.3.4 Влияние поверхностной энергии на отложение парафина	149

ГЛАВА VII.

Пластинчатые теплообменники	157
7.1 Конструкция пластинчатых теплообменников	157
7.2 Теплопередача в пластинчатых теплообменниках	162
7.3 Потери давления в пластинчатых теплообменниках	164
7.4 Структура потока в каналах пластинчатых теплообменников	167
7.5 Влияние загрязнения на эффективность пластинчатых теплообменников	168
7.6 Учет загрязнения при проектировании и эксплуатации пластинчатых теплообменников	170

ГЛАВА VIII.

Борьба с отложениями в пластинчатых теплообменниках для охлаждения воды	172
8.1 Экспериментальное оборудование и методика исследований	173
8.1.1 Гидравлическая схема экспериментального стенда в университете Суррея	173
8.1.2 Гидравлическая схема экспериментальной установки BASF AG	176
8.1.3 Пластинчатый теплообменник	178
8.1.4 Сбор данных	181
8.1.5 Анализ погрешностей измерений на экспериментальных стендах с пластинчатыми теплообменниками	184
8.1.6 Приготовление раствора сульфата кальция	184
8.1.7 Определение концентрации сульфата кальция	185

8.2 Результаты эксперимента и их обсуждение	186
8.2.1 Снижение кристаллизационного загрязнения	186
8.2.1.1 Условия эксперимента	186
8.2.1.2 Поверхностные свойства пластин теплообменника	188
8.2.1.3 Необработанные пластины теплообменника и воспроизводимость результатов	194
8.2.1.4 Влияние угла наклона гофр	197
8.2.1.4.1 Потери давления при отсутствии загрязнений	197
8.2.1.4.2 Теплопередача при отсутствии отложений	199
8.2.1.4.3 Образование отложений	201
8.2.1.5 Влияние модификации поверхности на образование отложений CaSO_4	203
8.2.1.5.1 Ионная имплантация пластин теплообменников	203
8.2.1.5.2 Ионное напыление, карбонитрация и оксидирование пластин	208
8.2.1.5.3 Пластины с никель-политетрафторэтиленовым покрытием	215
8.2.1.5.4 Пластины с различной шероховатостью поверхности	221
8.2.1.5.5 Загрязнение и свойства поверхности	224
8.2.2 Снижение биологического загрязнения пластинчатых теплообменников	231
8.2.2.1 Перечень опытов	232
8.2.2.2 Первоначальные эксперименты с необработанными пластинами	233
8.2.2.3 Влияние модификации поверхностей пластин	235
8.2.2.4 Хлорирование воды из Рейна	239
 ГЛАВА IX.	
Предшествующие исследования гидродинамики пластинчатых теплообменников	243
9.1 Результаты предыдущих исследований потока в пластинчатых теплообменниках	245
9.2 Численные исследования гидродинамики	247
 ГЛАВА X.	
Экспериментальные исследования методом отслеживания траектории радиоактивных частиц	256
10.1 Основы метода отслеживания траектории излучающей позитроны частицы (PERT)	256
10.2 Экспериментальная установка	257

10.3 Методика испытаний	259
10.4 Результаты РЕРТ–исследования и их анализ	259

ГЛАВА XI.

Численные исследования потока теплоносителя

в пластинчатом теплообменнике	265
11.1 Базовая геометрия пластины Alfa Laval M3	266
11.2 Геометрия расчетного объема и построение сетки	269
11.3 Изотермический турбулентный поток в канале между пластинами с углами наклона гофр 60°/60°	269
11.3.1 Численные результаты и их анализ	271
11.4 Турбулентное течение и теплообмен в каналах между пластинами с углами наклона гофр 30°/30° и 60°/60°	277
11.4.1 Результаты численных исследований течения жидкости в канале между пластинами с углами наклона гофр 60°/60° и их анализ	279
11.5 Исследование влияния формы рифления	294
11.5.1 Асимметричное рифление	294
11.5.2 Пластины с ячеистым рифлением	300
11.6 Сравнение характеристик теплообмена, потерь давления и загрязнения каналов между пластинами различных конструкций	307
11.7 Моделирование ламинарного потока в канале между пластинами Alfa Laval M3	311
11.7.1 Результаты расчета и их сравнение с данными РЕРТ-анализа	313
11.8 Оптимизация конструкции распределительной зоны канала пластинчатого теплообменника	318
11.8.1 Результаты расчета и их анализ	319

ГЛАВА XII.

Итоги исследований и дальнейшие планы	323
12.1 Заключение	323
12.1.1 Исследование загрязнения пластинчатых теплообменников ..	326
12.1.2 Отложения парафина	331
12.1.3 Коррозия	337
12.1.4 Экспериментальные и численные исследования движения жидкости в пластинчатом теплообменнике	338
12.2 Взгляд в будущее. Планы дальнейших исследований	344
12.2.1 Численные и экспериментальные исследования свойств поверхности и их загрязнения	344

12.2.2 Расчетные и экспериментальные исследования по созданию пластинчатых теплообменников	348
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	350
УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	365
Греческие символы	369
Безразмерные величины	371
Индексы	371
ПРИЛОЖЕНИЕ А.	
Борьба с коррозией в нефтегазовой промышленности	372
А 1. Коррозия в нефтегазовой промышленности	372
А 1.1. Коррозия в нефтегазовой промышленности	372
А 1.1.1. Причины коррозии оборудования для транспортировки нефтепродуктов	372
А 1.1.2. Материалы, используемые в оборудовании для транспортирования нефти	375
А 1.1.3. Углекислотная коррозия оборудования нефтегазовой промышленности	376
А 1.1.4. Борьба с коррозией с помощью ингибиторов и различных способов обработки поверхности	383
А 2. Экспериментальная установка для изучения коррозии (ВР)	384
А 2.1. «Карусельный» тест	384
А 2.2. Пузырьковый тест (Bubble Test)	384
А 2.3. Электрохимические измерения коррозии (эксперименты с плоскими пластинами)	387
А 2.4. Образцы углеродистых сталей	390
А 3. Борьба с коррозией в нефтегазовой промышленности.	
Экспериментальные результаты	391
А 3.1. Регистрация экспериментов	391
А 3.2. Шероховатость поверхности	392
А 3.3. Твердость	393
А 3.4. «Пузырьковый тест» с использованием электродов	394
А 3.5. «Пузырьковый тест» с плоскими пластинами	396
ПРИЛОЖЕНИЕ В.	
Современный опыт борьбы с парафиновыми отложениями	399
В 1. Средства защиты от загрязнения нефтепроводов	399
В 1.1. Ингибиторы	400

В 1.2. Очистка труб ёршем	402
В 1.3. Комбинированное использование ингибиторов и очистки ершами	403
В 1.4. Прокачка горячей нефти	404
В 1.5. Подогрев труб	405

ПРИЛОЖЕНИЕ С.

Математическое моделирование течения

в пластинчатых теплообменниках	406
С 1. Математическая постановка задачи	406
С 1.1. Уравнение сохранения массы	406
С 1.2. Уравнение сохранения импульса	407
С 1.3. Уравнение сохранения энергии	410
С 2. Уравнения движения турбулентного потока	410
С 2.1. Прямое численное моделирование турбулентного потока	410
С 2.2. Модель больших вихрей	411
С 2.3. Усреднение по времени параметров турбулентного течения	411
С 3. Модели турбулентности	413
С 3.1. Модель напряжений Рейнольдса	413
С 3.2. Модель Спаларта-Альмараса	414
С 3.3. Стандартная k-ε модель	416
С 3.4. Модель RNG k-ε	417
С 4. Пристеночные граничные условия для турбулентного потока	419
С 4.1. Пристеночные функции	420
С 4.2. Пристеночная модель	421
С 5. Основы метода конечных элементов	421
С 6. Программный пакет	423

ПРИЛОЖЕНИЕ D.

Математическое моделирование загрязнения пластинчатых

теплообменников	427
D 1. Моделирование	427
D 2. Определение сопротивления загрязнения	427
D 2.1. Результаты и их анализ	430
D 3. Учет шероховатости теплопередающей поверхности в математической модели загрязнения	436
D 3.1. Результаты и их обсуждение	440

ГЛАВА II.

ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Общепризнанно, что проблему загрязнения следует решать как на этапе проектирования технологического оборудования, так и при его эксплуатации. Загрязнением принято называть накопление нежелательных отложений на теплопередающих поверхностях теплообменников. Наличие таких отложений создает сопротивление тепловому потоку и, следовательно, понижает эффективность работы теплообменника. В качестве отложений могут быть кристаллические или биологические вещества, продукты химических реакций, включая коррозию, твердые частицы, находящиеся в жидкости. Загрязнение может происходить при циркуляции рабочих жидкостей в определенных условиях, характеризующихся, например, температурой и скоростью потока.

2.1 Механизмы загрязнения

В зависимости от механизма образования отложений различают кристаллизационное и дисперсное загрязнения, загрязнение продуктами химических реакций, коррозионное и биологическое загрязнения.

Кристаллизационное загрязнение представляет собой отложение на теплопередающей поверхности в виде твердого слоя, образующееся чаще всего из растворенных в рабочей жидкости неорганических солей. Оно может появляться, когда раствор жидкости у поверхности теплообмена становится перенасыщенным в результате процессов нагрева, охлаждения, испарения, изменения химического состава или смешивания. Как правило, соли с «обратной растворимостью» по сравнению с «обычными» создают больше проблем, поскольку растворы этих солей становятся перенасыщенными при нагревании. Типичными их представителями являются карбонат кальция, сульфат кальция и соли кремния. Процесс образования кристаллизационного загрязнения происходит в два этапа: зарождение и рост кристаллов. После того как сформируются ядра кристаллизации, требуется лишь незначительное перенасыщение раствора для роста кристаллов. Главной движущей силой появления таких отложений является разница между химическими потенциалами вещества в объеме рабочей

жидкости и у теплопередающей поверхности. Для жидкости заданного состава образование кристаллизационного загрязнения, как правило, зависит от таких рабочих параметров, как скорость потока, температуры жидкости и поверхности теплообмена.

Дисперсное загрязнение представляет собой отложение взвешенных в жидкости твердых частиц на теплопередающую поверхность. Если отложение происходит под действием силы тяжести, то его называют осаждением. Во взвешенном состоянии в жидкости могут находиться загрязняющие вещества из внешней среды (например, песок, ил, глина), продукты коррозии или химических реакций, происходящих в рабочей жидкости. Данный тип загрязнения чаще всего появляется на участках с замедленным потоком и в областях, где жидкость неподвижна. Прочность сцепления этих отложений с поверхностью слабее, чем у кристаллизационных отложений, поэтому их можно удалить механическим способом, например, с помощью щетки.

Химическое загрязнение вызвано образованием отложений в результате протекания химических реакций у теплопередающей поверхности. При этом сама поверхность непосредственно не участвует в реакции, а может служить в роли ее катализатора. Величина отложений зависит от химического состава рабочей жидкости и ее температуры. Поскольку скорости реакций экспоненциально зависят от температуры, то ее повышение способствует образованию таких загрязнений. Химический тип загрязнения чаще всего распространен на предприятиях химической промышленности, нефтеперерабатывающих заводах и молочных производствах.

Коррозионное загрязнение появляется в результате реакции материала теплообменника с рабочей жидкостью и образованию на теплопередающей поверхности продуктов коррозии, которые двояко способствуют загрязнению. С одной стороны, они образуют плотно прилегающий к теплопередающей поверхности слой термостойкого отложения и действуют как катализатор по отношению к другим механизмам загрязнения. С другой стороны, коррозия приводит к увеличению шероховатости поверхности и росту участков образования ядер кристаллизации, что способствует кристаллизационному загрязнению. Коррозия теплопередающих поверхностей является одной из главных проблем при эксплуатации технологического оборудования с морской водой в качестве рабочей жидкости, например, в установках опреснения или охлаждения.

Биологическое загрязнение представляет собой отложение на теплопередающей поверхности органических пленок, состоящих из микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности (микробное или микробиологическое загрязнение), а также прикрепление и рост на ней таких макроорганизмов, как ракушки или мидии (макробиологическое загрязнение). Для поддер-

жания их жизни и воспроизводства требуются вода и питательные вещества. Биологическое загрязнение по многим отличается от других загрязнений. Как правило, оно образуется в ограниченном диапазоне температур 0—60 °С, а скорость его роста зависит от наличия питательных веществ. Биологическое загрязнение может появляться на различных материалах, включая нержавеющую сталь.

На практике обычно приходится иметь дело одновременно с несколькими механизмами образования загрязнений, которые почти всегда взаимно усиливают друг друга. Исключением является только сочетание дисперсного и кристаллизационного загрязнений, при котором другие механизмы становятся более слабыми.

В таблице 2.1 приведены обобщенные данные, отражающие частоту проявления различных механизмов загрязнения, полученные на основании информации примерно от 1000 промышленных компаний Новой Зеландии, которые в своей деятельности сталкиваются одновременно с несколькими механизмами загрязнения (Steinhagen и др., 1993). Очевидно, что наибольшая доля загрязнений происходит в результате коррозии, однако из данных таблицы 2.1 следует, что большую пользу принесет и решение проблемы кристаллизованных отложений.

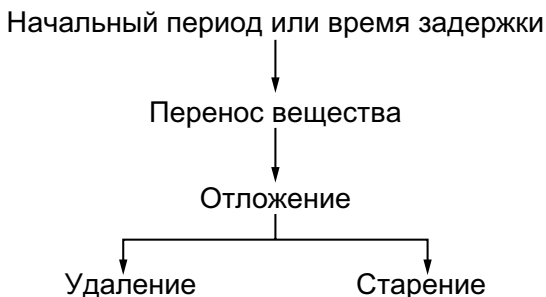
Таблица 2.1

Доля различных механизмов загрязнений на промышленных предприятиях Новой Зеландии (Steinhagen и др., 1993.

Механизм загрязнения	Доля [%]
Коррозия	32.4
Кристаллизация	24.5
Дисперсный	18.7
Биологический	13.6
Замерзание/Затвердевание	5.8
Химическая реакция	5.0

2.2 Стадии загрязнения

Образование всех вышеперечисленных видов загрязнений проходит, как правило, в пять последовательных этапов:



Начальный период. После ввода в эксплуатацию нового или прошедшего очистку теплообменника изначально высокое значение коэффициента теплопередачи в течение некоторого времени остается неизменным. Этот период может длиться от нескольких секунд до нескольких дней, в течение которых создаются условия, способствующие загрязнению. Например, за это время на теплопередающих поверхностях формируются ядра кристаллизации или осаждаются питательные вещества, способствующие последующему образованию биологического загрязнения. Для кристаллизационных и химических загрязнений продолжительность начального периода уменьшается с повышением температуры поверхности. В большинстве экспериментов в рамках данного исследования этот период был очень мал или совсем отсутствовал.

Перенос вещества. Для того, чтобы началось отложение загрязняющих веществ на теплопередающей поверхности необходимо, чтобы, по крайней мере, один из их ключевых компонентов был перенесен из объема жидкости к указанной поверхности. В большинстве случаев это происходит за счет диффузии, движущей силой которой является разница концентраций данного компонента в объеме жидкости и в области, примыкающей к поверхности теплообмена.

Образование отложения. После переноса загрязняющего компонента к поверхности теплообмена он может закрепиться на ней или вступить в реакцию с другим компонентом с образованием вещества, из которого в дальнейшем формируется отложение. На адгезию оказывают влияние электростатические силы, силы Ван-дер-Ваальса и поверхностного натяжения. Если весь объем загрязняющего вещества, поступающего к теплопередающей поверхности, осаждается на ней, то его концентрация в приграничной области становится равной нулю. В этом случае величина

отложения определяется диффузией вещества к поверхности. При большой скорости диффузии, разность концентраций вещества у поверхности и в объеме жидкости невелика, и доминирующее влияние на образование загрязнения оказывает интенсивность химической реакции или скорость осаждения частиц.

Удаление или замедление отложения. Сразу же после образования отложения начинается его эрозия. Таким образом, его величина зависит от интенсивности процессов накопления вещества и его удаления, происходящих одновременно. Удаление вещества может быть вызвано сдвиговыми напряжениями в жидкости, а также может происходить вследствие растворения или теплового воздействия. От объема отложения в значительной мере зависит скорость его последующего удаления. Кроме того, некоторые механизмы загрязнения имеют внутренне свойство автоматически замедлять процесс осаждения загрязняющих веществ.

Старение. Любые отложения проходят стадию старения. Сразу после появления загрязнения в нем начинают происходить физические или химические изменения, вызванные реакцией с теплопередающей поверхностью или связанные с условиями эксплуатации. В стадии старения прочность отложений может увеличиваться за счет полимеризации, рекристаллизации или дегидратации. Крепость же биологического отложения, наоборот, с течением времени ослабевает из-за разложения микроорганизмов. Следует отметить, что старение является наименее изученной и необъясненной стадией рассматриваемого процесса загрязнения.

2.3 Кривые загрязнения и скорость его роста

Рост загрязнения является сложной функцией времени и в зависимости от доминирующих механизмов образования и удаления отложения может быть описан с помощью различных функций: линейной, асимптотической, пилообразной, с убывающей скоростью. Сопротивление загрязнения равняется разности коэффициентов термического сопротивления пластины со слоем загрязнения и без него (см. 7.21). На рисунке 2.1 показаны кривые загрязнения для этих четырех существенно различающихся между собой зависимостей.

Линейная зависимость. Основная масса загрязняющего вещества находится вблизи теплопередающей поверхности, и скорость его осаждения постоянна во времени, поэтому сопротивление загрязнения возрастает по линейному закону. В результате образуется твердый слой крепко связанного вещества, для которого процессами удаления и старения можно пренебречь. Это означает, что в выражении (2.8) $\dot{m}_d = \text{const}$ и $\dot{m}_r = 0$ или $\dot{m}_d - \dot{m}_r = \text{const}$.

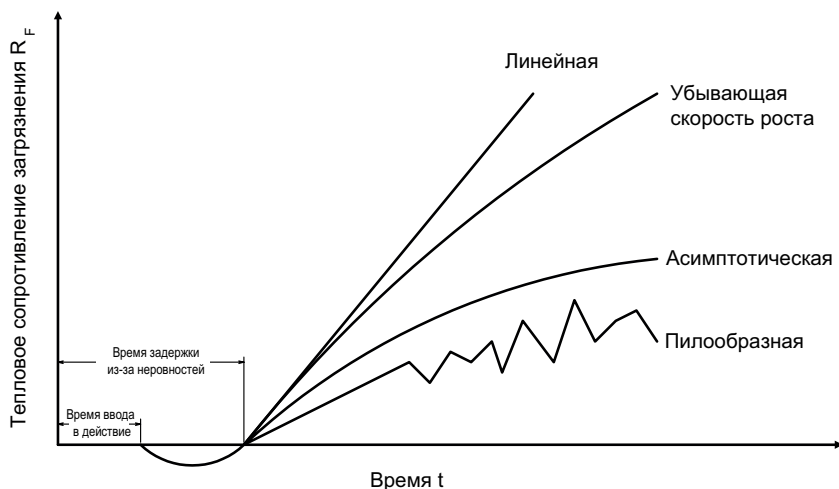


Рисунок 2.1. Типовые кривые загрязнения

Убывающая скорость роста. Сопротивление загрязнения увеличивается с постепенно уменьшающейся скоростью вследствие увеличения скорости удаления загрязняющего вещества. Это означает уменьшение разности $(\dot{m}_d - \dot{m}_r)$.

Асимптотическая зависимость. Через определенное время количество удаляемого с поверхности вещества в единицу времени начинает приближаться к количеству осаждаемого. В результате сопротивление загрязнения стремится к постоянному значению, а скорость роста отложений становится равной нулю: $\dot{m}_d - \dot{m}_r = 0$.

Пилообразная зависимость соответствуют случаю, когда часть слоя отложения отделяется от теплопередающей поверхности по истечении определенного промежутка времени или при достижении критической толщины. Затем слой загрязнения вновь начинает расти, потом снова отделяется. Такое поведение загрязнения характерно для слабосвязанных отложений.

На практике наблюдается различное поведение загрязнения, а, следовательно, существуют и разные профили кривой загрязнения. Так, период задержки, показанный на рисунке 2.1, вовсе не обязателен и его может и не быть. В начальный период кривая загрязнения может выйти в отрицательную область, что означает возрастание теплопередачи по сравнению с чистой теплопередающей поверхностью, например, вследствие интенсификации теплообмена из-за увеличения шероховатости поверхности.

Скорость роста загрязнения зависит от многих параметров: температуры, скорости движения жидкости, концентрации загрязняющих компонентов, свойств материала поверхности и его состояния. В таблице 2.2 показано качественное влияние некоторых эксплуатационных параметров на различные механизмы загрязнения (Ullman's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 1998).

Таблица 2.2

Влияние эксплуатационных параметров на образование загрязнения в жидкости

Параметр	Кристаллизация	Загрязнение частицами	Химические загрязнения	Коррозия	Биологические загрязнения
Температура	↑↓	↑↓–	↑↓	↑↓	↑↓–
Скорость	↓–	↓	↓	↑↓–	↑↓
Перенасыщение	↑				
рН-фактор	↑	↑↓		↑↓	↑↓
Концентрация	↑	↑			
Шероховатость поверхности	↑	↑–		↑–	↑
Давление	–		↑	↑	↑↓
Кислород	–		↑	↑	↑↓

В таблице стрелка вверх означает рост загрязнения при увеличении значения параметра, стрелка вниз — снижение загрязнения; прочерк — загрязнение не зависит от данного параметра. Пустые ячейки указывают на то, что влияние соответствующих параметров еще не исследовано и не описано в литературе.

2.4 Модели загрязнения

Попытки разработать модель процесса образования загрязнения предпринимались с целью учета его еще на стадии проектирования теплообменного оборудования. Существует целый ряд моделей для различных типов загрязнений. При этом из-за трудностей, связанных с воспроизводимостью

экспериментов по определению сопротивления загрязнения, и сложности характера образования отложений в большинстве моделей приняты упрощающие допущения. Так, в модели (Bansal, 1994):

- не учитываются шероховатость и поверхностные свойства,
- пренебрегается наличием примесей,
- не учитывается изменение шероховатости поверхности при появлении отложений,
- как правило, рассматривается только один механизм загрязнения,
- в большинстве случаев физические свойства жидкости считаются неизменными,
- слой отложения считается однородным,
- пренебрегается изменением скорости потока при изменении проходного сечения вследствие отложения загрязнения,
- игнорируется форма отложений, к примеру, кристаллов или частиц.

Поэтому при моделировании процесса загрязнения берется ограниченный набор параметров, влияющих на него, чаще всего:

- скорость потока,
- концентрация раствора,
- температура поверхности и жидкости,
- время.

Для создания достоверной модели загрязнения необходимо установить основные факторы, оказывающие влияние на процесс. Проведенные исследования показали, что наиболее важными являются следующие параметры (Bansal, 1994), (Zettler, 1997), (Kho, 1998).

Скорость потока

В большинстве случаев с ее ростом степень загрязнения уменьшается, поскольку повышается напряжение сдвига в жидкости, что ведет к увеличению объема смываемых ею отложений (Müller-Steinhagen & Middis, 1989). С другой стороны, по мере увеличения скорости потока толщина вязкой прослойки, расположенной у поверхности теплообмена, уменьшается, следовательно, снижается сопротивление диффузии частиц из объема жидкости к теплопередающей поверхности. Таким образом, процессы загрязнения, обусловленные диффузией, ускоряются (Bott, 1990).

Концентрация загрязняющего вещества в объеме жидкости

Снижение содержания в жидкости загрязняющих веществ или компонентов, из которых оно образуется, уменьшает предельную величину сопротивления загрязнения, а также начальную скорость роста отложе-

ний. Поскольку большинство процессов загрязнения обусловлено массопереносом и диффузией, то очевидно, что концентрация загрязняющего вещества или его прекурсоров в объеме жидкости влияет на скорость роста отложения. В общем, чем выше концентрация, тем вероятнее загрязнение (Bott, 1990).

Температура

Изменение температуры поверхности теплообмена или жидкости может приводить к увеличению или уменьшению скорости роста отложений. Так, кристаллизация солей в водном растворе при изменении температуры зависит от характера растворимости этих солей (подробнее см. раздел 3.1), в то время, как скорость химических реакций всегда увеличивается с ростом температуры. Важным моментом является также влияние температуры теплопередающей поверхности на прочность отложений, а, следовательно, и на трудоемкость их удаления. Образование накипи солей с обратной растворимостью усиливается с увеличением температуры теплопередающей поверхности.

Влияние всех вышеперечисленных параметров на интенсивность загрязнения продемонстрировано на рисунках 2.2—2.4. Здесь на графиках точками отмечены данные, полученные в стандартных экспериментах с использованием CaSO_4 по определению изменения во времени сопротивления загрязнения в зависимости от каждого из них. Подробное описание экспериментов дано в разделе 8.2.

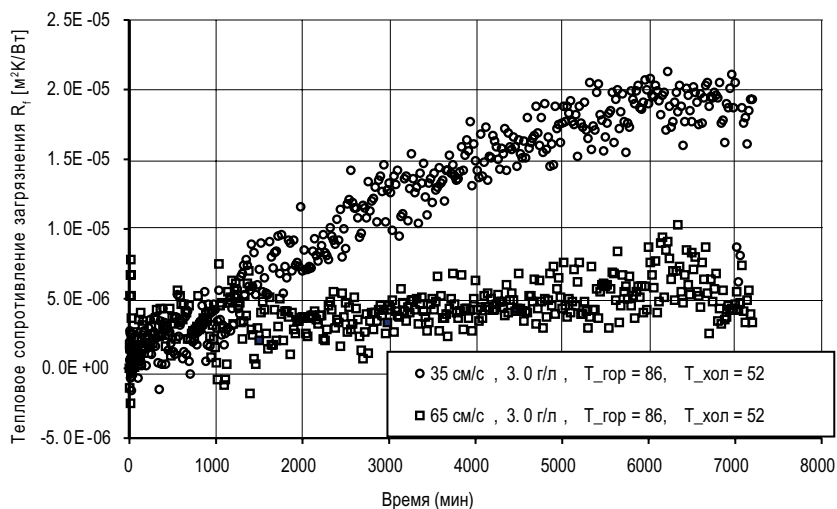


Рисунок 2.2. Зависимость сопротивления загрязнения от скорости потока (Zettler, 1997)

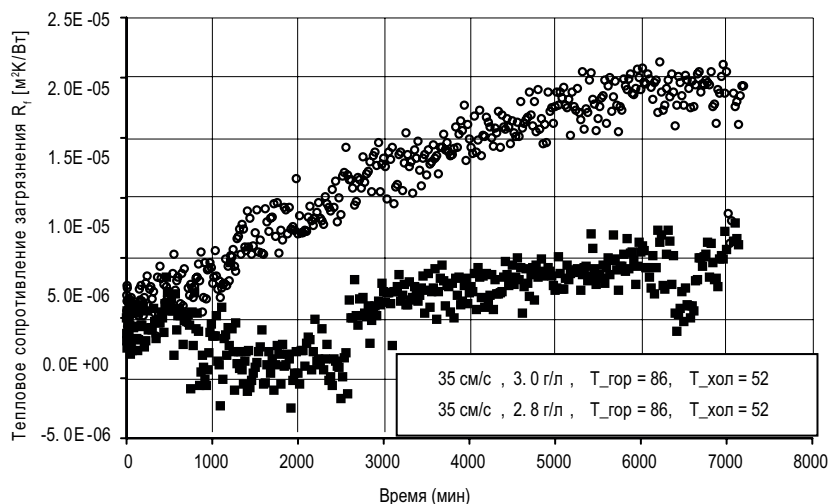


Рисунок 2.3: Зависимость сопротивления загрязнения от концентрации загрязняющего вещества в объеме жидкости (Zettler, 1997)

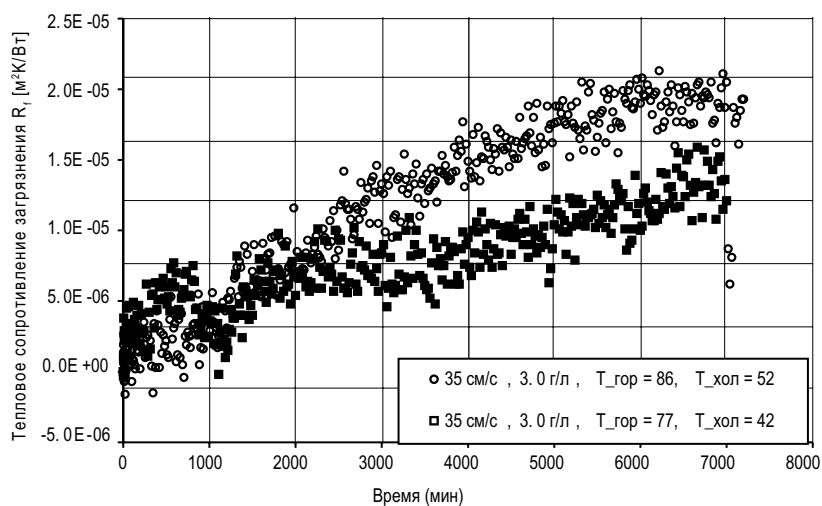


Рисунок 2.4: Зависимость сопротивления загрязнения от температуры теплопередающей поверхности (Zettler, 1997)

Наряду с рассмотренными параметрами, механические и химические свойства теплопередающей поверхности также оказывают влияние на интенсивность загрязнения. К механическим свойствам, в частности, относится шероховатость, вызванная микроскопическими и макроскопическими неровностями. Исследования влияния на загрязнение поверхности

теплообмена таких ее характеристик, как материал, шероховатость, физико-химические свойства являются предметом данной работы, поэтому они подробно рассмотрены в разделе 5.5.8.

Примеси, находящиеся в охлаждающей жидкости, могут как инициировать загрязнение, так и препятствовать ему. Взвешенные твердые частицы, такие как песчинки или частицы глины могут играть роль «чистящего средства», удаляющего отложения. В то же время они могут быть центрами кристаллизации и стимуляторами роста образования отложений.

В целом, время прохождения жидкости через теплообменник, как правило, невелико. Однако на отдельных его участках, в зависимости от типа и конструкции теплообменника, могут существовать зоны с замедленным потоком. В этих зонах наиболее вероятно образование химических загрязнений, кинетика которых в большой степени зависит от времени пребывания в них жидкости. В таблице 2.3 (на след. стр) приведен краткий перечень моделей загрязнения различных авторов для кристаллизационного загрязнения и дисперсного в результате осаждения твердых частиц.

Различные типы протекания процессов загрязнения, показанные на рисунке 2.1, можно описать с помощью математических моделей, которые, по сути дела, являются подгонкой уравнений под имеющиеся экспериментальные данные. Простейшая модель представляет собой линейную зависимость сопротивления загрязнения от времени, которую можно записать как (Bott, 1995):

$$R_f(t) = \frac{dR_f}{dt} \cdot (t - t_{initial}), \quad (2.1)$$

где $t_{initial}$ — начальный момент времени ввода в эксплуатацию нового или очищенного теплообменника, $R_f(t)$ — сопротивление загрязнения в момент времени t (для относительно тонких отложений), которое рассчитывается по уравнению:

$$R_f(t) = \frac{s_f(t)}{\lambda_f}. \quad (2.2)$$

Как видно из (2.2), $R_f(t)$ прямо пропорционально толщине слоя отложения $s_f(t)$ при условии, что его теплопроводность λ_f не зависит от времени t . Сложность применения данной модели состоит в том, что скорость изменения сопротивления загрязнения dR_f / dt можно определить только экспериментально.

Известная модель Kern-Seaton описывает асимптотический рост слоя загрязнения (1959):

$$R_f(t) = R_{f,\infty} \cdot (1 - e^{-\beta t}). \quad (2.3)$$

Таблица 2.3
Модели загрязнения

Автор модели загрязнения	Тип загрязнения	Скорость отложения (пропорциональна)	Скорость удаления (пропорциональна)	Характер интенсивности отложения
Mc Cabe- Robinson	Кристаллизационное (испаритель)	объему испарившейся воды	нет	Линейный (при наличии постоянной движущей силы)
Kern-Seaton	Дисперсное	• разности концентраций • скорости потока	• напряжению сдвига от жидкости • толщине слоя отложения	Асимптотический
Hasson	Кристаллизационное	разности концентраций	нет	Линейный
Reitzer	Кристаллизационное	разности концентраций	нет	Линейный
Watkinson- Epstein	Дисперсное	• скорости потока • силе сцепления	«времени жизни» отложения	Асимптотический
Taborek et al.	Кристаллизационное	• разности концентраций • водному фактору	• толщине слоя отложения • напряжению сдвига жидкости • функции состава отложения	Асимптотический
Taborek et al.	Кристаллизационное (паровое отложение)	• разности концентраций (вместо концентрации насыщения – среднее двух величин: концентрации насыщения и концентрации загрязняющих веществ в объеме жидкости)	нет	Линейный
Watkinson- Epstein	Кристаллизационное	• разности концентраций • шероховатости поверхности • парообразованию	• напряжению сдвига жидкости • толщине слоя отложения	Асимптотический
Bohnet-Krause	Кристаллизационное	разности концентраций	• напряжению сдвига жидкости • обратно пропорциональна сопротивлению сдвига отложения	Асимптотический
Najibi	Кристаллизационное	• концентрации • шероховатости • образованию пузырьков	нет	Линейный
Beal	Дисперсное	• коэффициенту броуновской и вихревой диффузии • градиенту концентрации	нет	—

В уравнении (2.3) $R_{f,\infty}$ обозначает асимптотическое значение R_f , а β — константа, зависящая от свойств слоя отложения. Данная модель не учитывает время ввода в эксплуатацию нового или очищенного теплообменника и малоприменима на стадии проектирования, если не известны значения $R_{f,\infty}$ и β , которые, в свою очередь, зависят от природы загрязнения и условий эксплуатации. Для определения $R_{f,\infty}$ и β необходимы тщательные экспериментальные исследования.

Epstein (1981) предложил математическое описание процесса загрязнения с уменьшающейся со временем скоростью роста сопротивления загрязнения, когда скорость dR_f / dt пропорциональна величине q^m :

$$\frac{dR_f}{dt} \propto q^m. \quad (2.4)$$

где q — тепловой поток [$\text{Вт}/\text{м}^2$], который может быть определен, как

$$q = \frac{\Delta T}{R_c + R_f}. \quad (2.5)$$

Здесь R_c — коэффициент термического сопротивления незагрязненной пластины, равный величине, обратной коэффициенту теплопередачи U (см. уравнение 7.4).

Объединив выражения (2.4) и (2.5), получим

$$\frac{dR_f}{dt} = \frac{K}{(R_c + R_f)^m}, \quad (2.6)$$

при условии, что разность температур ΔT постоянна во времени и равна K . Проинтегрировав (2.6), получим функцию скорости роста загрязнения, отличную от асимптотической:

$$(R_c + R_f)^{(m+1)} - R_c^{(m+1)} = K \cdot (m-1) \cdot t. \quad (2.7)$$

Значения констант K и m зависят от механизма образования загрязнения.

Кривая изменения сопротивления загрязнения имеет пилообразную форму в том случае, когда от слоя отложений время от времени отрываются относительно большие его части. В результате периодически вначале происходит рост сопротивления, а затем резкое его понижение при достижении предельной толщины отложения или длительного нахождения его на поверхности.

Как видно из рисунка 2.1, существует такой временной промежуток, в котором появление загрязняющего слоя может приводить к уменьшению суммарного термического сопротивления пластин. Причина заключается

в изменении характера потока вблизи поверхности теплообмена, вызванном начальным ростом отложения. В результате проникновения загрязняющих частиц в вязкий подслой отложения на его поверхности появляется шероховатость, которая усиливает турбулентность потока, и коэффициент теплоотдачи α на границе раздела жидкость — твердое тело увеличивается. Снижение термического сопротивления вследствие интенсификации теплообмена может превысить величину дополнительного термического сопротивления слоя загрязнения. В итоге значение суммарного коэффициента теплопередачи загрязненной пластины (см. 8.2) может оказаться выше, чем чистой (см. 7.4). Возрастание теплопередачи будет продолжаться до тех пор, пока рост термического сопротивления слоя отложения не превысит понижение термического сопротивления из-за турбулизации жидкости (Bansal, 1994). Временной промежуток от начала процесса загрязнения до того момента, когда суммарное термическое сопротивление вновь достигнет значения для незагрязненной поверхности, называется периодом задержки, обусловленным образованием шероховатости на поверхности слоя отложения и, как показано на рисунке 2.3, включает в себя начальный период, объяснение которому дано в разделе 5.5.8. На рисунке 2.5 показана зависимость продолжительности периода задержки от скорости потока для случая загрязнения пластинчатого теплообменника солями CaSO_4 . Из графика видно, что существует оптимальная скорость потока, при которой величина периода задержки достигает явно выраженного максимума. Значение этой скорости в большой степени зависит от механизма загрязнения, типа теплообменника и условий эксплуатации.

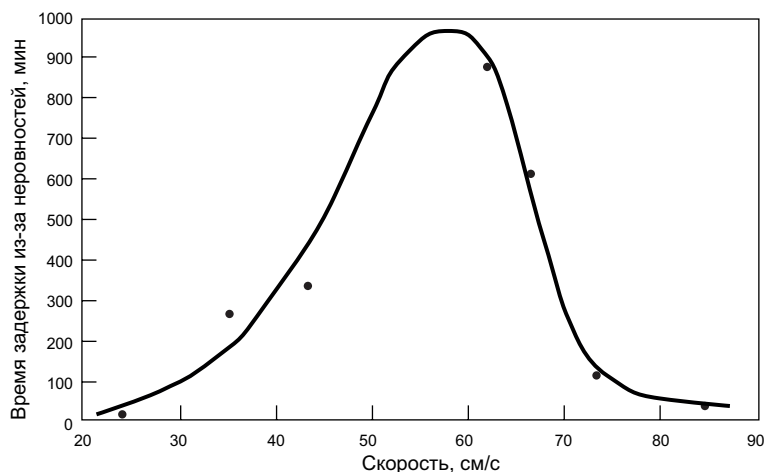


Рисунок 2.5. Зависимость периода задержки от скорости потока (Bansal, 1994)

Были предприняты попытки разработать обобщенные модели загрязнения на основе уравнения баланса массы (Kern, Seaton, 1959)

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_d - \dot{m}_r. \quad (2.8)$$

В данном выражении $\dot{m}_d$ — скорость образования слоя отложения, $\dot{m}_r$ — скорость его удаления. Вид уравнений для определения массовых потоков, $\dot{m}_d$ и $\dot{m}_r$ зависит от механизма образования загрязнения.

2.5 Затраты на борьбу с загрязнениями

Проблему загрязнения можно оценивать как с точки зрения роста капитальных и текущих расходов на эксплуатацию оборудования (CAPEX, OPEX), так и воздействия ее на здоровье и безопасность людей, а также на окружающую среду. Несмотря на значительные расходы на борьбу с загрязнениями, проведено весьма небольшое число исследований в этом направлении. Достоверный расчет требуемых затрат имеет большое значение при оценке различных технологий уменьшения загрязнений или снижения их последствий. Все затраты можно разделить на четыре основных группы (Bott, 1995):

- Капитальные затраты на обеспечение запаса площади поверхности теплообмена (10—50%, в среднем около 35%), и вытекающие отсюда расходы на усиление несущих конструкций теплообменных установок и увеличение их габаритов, а также выросшая стоимость транспортировки и монтажа. Сюда же относятся дополнительные капитальные затраты на оборудование для удаления загрязнений: устройства очистки, очистные сооружения, безразборные мойки (*увеличение капитальных затрат*).
- Дополнительные затраты на топливо вследствие снижения эффективности теплопередачи и увеличения падения давления, поскольку в этом случае требуется большое количество топлива сжигать в печах или котлах, либо увеличивается потребление электрической энергии или технологического пара (*увеличение затрат на энергоресурсы*).
- Эксплуатационные затраты на очистку, химические добавки или устранение неисправностей, вызванных коррозией, замену вышедшего из строя загрязненного теплообменного оборудования и подключение новых аппаратов (*эксплуатационные затраты на очистку*).
- Производственные потери, вызванные остановкой или снижением мощности оборудования (*убытки производства*).

Увеличение капитальных затрат

Расходы на обеспечение запаса площади теплопередающей поверхности

Проектирование с запасом площади поверхности теплообмена приводит к увеличению конечной стоимости теплообменной установки — особенно существенно при использовании дорогих материалов, которые зачастую применяются в пластинчатых теплообменниках. Pritchard (1988) оценил эти расходы в сумму около 5 млн. фунтов стерлингов в 1968 г. и около 20 млн. фунтов стерлингов в 1977 г. При этом принималось, что в промышленности избыток площади теплопередающих поверхностей обычно составляет 30—40%. Издержки, связанные с загрязнениями, за 1982 г. в США были оценены в 320 млн. долл.

Расходы на транспортировку и монтаж

Увеличение размеров теплообменных установок влечет за собой рост стоимости транспортировки. Кроме того, отведение дополнительных площадей для их размещения, усиление фундамента приводят к удорожанию монтажных работ. Garrett-Price (1985) оценил эту часть расходов для США примерно в 640—960 млн. долл. ежегодно.

Расходы на очистные средства

Для разных типов теплообменников можно применять различные методы очистки. В кожухотрубных аппаратах для охлаждения воды отложения могут быть эффективно удалены механическим способом с помощью губчатых материалов и щеток. Пластинчатые теплообменники можно очистить, используя химические средства, растворяющие отложения, или механической обработкой пластин после разборки аппарата. Если технологический процесс очистки не опасен с медицинской или экологической точки зрения, то в рабочие жидкости можно добавлять вещества, предотвращающие загрязнение. Thackery (1979) оценил эту часть расходов за 1978 год примерно в 100 млн. фунтов стерлингов. Расчеты Garrett-Price (1985) показали, что затраты на аналогичные цели в США в 1982 году составили 960—1280 млн. долл. без учета химической обработки и стоимости препаратов, предотвращающих загрязнение.

Увеличение затрат на энергоресурсы

Как было отмечено в предыдущей главе, загрязнение снижает эффективность теплообменников. Это значит, что для поддержания той же тепловой нагрузки требуются большие расходы на прокачку теплоносителя и увеличение энергозатрат (топлива, электричества или пара) для нагрева технологической жидкости.

Thackery (1979) оценил объем этих дополнительных расходов в Великобритании в 1978 г. примерно в 100—200 млн. фунтов стерлингов. Результаты расчетов Garrett-Price (1985) показали, что затраты на «лишнее» топливо в США составили порядка 700—3500 млн. долл. Предполагается, что из-за загрязнений общий расход топлива увеличивается на 1—5%. В Новой Зеландии эти затраты составляют примерно 2—10 млн. долл. США (Steinhagen, 1993).

Увеличение эксплуатационных затрат на очистку

Затраты на очистку включают затраты на удаление отложений, приобретение химикатов и веществ, противодействующих загрязнению. По оценкам Pritchard (1988) и Thackery (1979) около 50% расходов на обслуживание котлов и теплообменников приходится на борьбу с загрязнениями. В Новой Зеландии эксплуатационные расходы в 1988 году составили порядка 39,5 млн. долл. (Steinhagen, 1993). Основная часть химических веществ, понижающих загрязнение, используется в водоочистных сооружениях. По оценкам Pritchard (1988) и Thackery (1979) эти расходы в Великобритании в 1984 г. составили около 100 млн. фунтов стерлингов.

Убытки от производственных потерь

Эти убытки очень сложно оценить, поскольку они зависят от всего производственного процесса, в котором использовано теплообменное оборудование. Кроме того, предприятия, как правило, периодически останавливаются для технического обслуживания, которое может включать в себя также уход за теплообменниками. В результате не удается явно выделить производственные потери, обусловленные только загрязнением теплообменных установок. В целом убытки от производственных потерь должны оцениваться по снижению производительности предприятия с учетом снижения эксплуатационных расходов в периоды простоя (Bansal, 1994). Очевидно, что верхняя граница убытков от производственных потерь определяется стоимостью установки резервного теплообменного оборудования (Garrett-Price, 1985). Зачастую это основная часть потерь от загрязнения, которые трудно поддаются оценке.

Суммарные затраты, связанные с загрязнением

Garrett-Price и др. (1985) подсчитали, что суммарные затраты, обусловленные загрязнением теплообменного оборудования, для промышленно развитых стран, таких как США и Великобритания, составляют 0,25% от валового внутреннего продукта страны (ВВП). Steinhagen и др. (1982), выполнив аналогичный расчет для Новой Зеландии, получили величину 0,15% ВВП. Используя имеющиеся данные, Müller-Steinhagen (1995) сделали оценку расходов, связанных с загрязнениями, для различных стран за 1992 г. Результаты представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4
Суммарные годовые затраты, обусловленные загрязнениями

Страна	Затраты от загрязнений (млн долл.)	ВВП в 1992 г. (млрд долл.)	Затраты от загрязнений/ВВП (%)
Великобритания	2500	1000	0,25
США	14175	5670	0,25
Новая Зеландия	64,5	43	0,15
Австралия	463	309	0,15
Германия	4875	1950	0,25
Япония	10000	4000	0,25
Все промышленно развитые страны	45 020	22 510	0,20

В исследовании, выполненном Crittenden *и соавт.* (1994), приведен краткий обзор финансовых потерь, которые несет нефтеперерабатывающее предприятие из-за дополнительного энергопотребления, снижения производительности, а также остановок на профилактические и очистные работы. Так, при перегонке 13500 тонн сырой нефти в сутки каждое снижение ее температуры на входе в печь на 10 °С, вызванное загрязнением теплообменника предварительного нагрева, приводит к дефициту мощности 3 МВт, которую необходимо дополнительно выработать в печи. В итоге, при стоимости 0,01 фунт стерлингов за 1 кВт·ч дополнительные денежные затраты составят 260 000 фунтов стерлингов в год.

2.6 Методы удаления загрязнения и смягчение его последствий

Поскольку загрязнения приводят к очень большим убыткам, то разработано множество методов их предотвращения или смягчения отрицательных последствий.

pH-фактор. Для уменьшения образования отложений эффективным методом является снижение кислотности (pH) жидкости. В случаях кристаллизации карбоната кальция значение pH среды можно понизить добавлением в нее серной, сульфаминовой ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) или соляной кислоты. При отложениях сульфата кальция понижение значения pH практически не влияет на загрязнение, в то же время оно способствует коррозии конструкционных материалов теплообменника.

Снижение концентрации загрязняющего вещества. Солевые отложения можно удалить путем ионообмена или химической обработки. Например, загрязнение оборудования для перегонки сырой нефти может быть уменьшено с помощью ее обессоливания, которое способствует удалению большинства твердых веществ и солей.

Использование химических добавок. Этот метод предназначен для предотвращения образования загрязнений, но непригоден для очистки уже загрязненных поверхностей оборудования. Химические добавки, препятствующие загрязнению, необходимо применять сразу же после очистки оборудования. Spanhaak и соавт. составили перечень добавок, снижающих кристаллизацию веществ из жесткой воды (1978).

Выбор и дозировка химических добавок являются весьма ответственным делом, в котором специализируется ограниченное число национальных и международных компаний. Следует отметить, что чрезмерное добавление таких веществ может оказать негативное воздействие на окружающую среду.

Механические методы очистки от загрязнений. Разработан ряд механических методов, позволяющих оперативно уменьшить загрязнение оборудования для охлаждения воды, холодильных установок и устройств предварительного нагрева сырой нефти. Наиболее распространены следующие 3 метода:

- система очистки TAPROGGE, основанная на циркуляции внутри теплообменника губчатых шариков;
- щеточная система MAN/WSA, в которой щетки с волокнами из нейлона или нержавеющей стали периодически вводятся в трубопроводы и выталкиваются потоком;
- системы SPIRELF и TURBOTAL, в которых удаление отложения с теплопередающих поверхностей осуществляется за счет вибрации и вращения специальных спиралей.

Ускорение потока и понижение температуры поверхности. Общепризнанным способом уменьшения загрязнений является увеличение на-

пряжения трения на стенке путем повышения скорости потока или уровня его турбулизации. Периодическое ускорение потока, изменение направления его движения или продувка сжатым воздухом — недорогие методы устранения загрязнений в случаях, когда отложения еще не слишком затвердели и не очень прочно налипли на стенки.

Рост отложений CaSO_4 при повышении температуры теплопередающей поверхности вызван перенасыщением жидкости и увеличением скорости химической реакции. Снижение температуры поверхности, как правило, приводит к уменьшению теплового потока, и, следовательно, к увеличению размеров теплообменных установок для обеспечения той же тепловой нагрузки. Повышение же скорости потока влечет за собой не только рост напряжения трения на стенках, но и увеличение коэффициента теплопередачи, а значит, приводит к снижению температуры поверхностей.

Обработка поверхностей и нанесение покрытий. Активно исследуется взаимосвязь между энергией поверхности и адгезией загрязняющих веществ. Получено, что наиболее слабая адгезия наблюдается в веществах с низкой поверхностной энергией. К настоящему времени разработано несколько видов низкоэнергетических покрытий, например, из фторполимеров или силиконовых полимеров. Хотя такие поверхности также подвержены загрязнению, однако отложения на них более слабо закреплены и достаточно легко удаляются. Поскольку такие покрытия из-за низкой теплопроводности оказывают значительное сопротивление переносу тепла, то их применение в теплообменном оборудовании ограничено.

Новыми оригинальными методами получения модифицированных слабо загрязняющихся поверхностей являются ионная имплантация, несбалансированное магнетронное распыление, а также комбинация напыления и плазменного дугового осаждения. Термическим сопротивлением таких покрытий можно пренебречь, так как их толщина составляет менее 1 мкм (Zettler и соавт., 1999), (Zettler и соавт., 2001).

Шероховатость поверхностей создает идеальные условия для образования центров зарождения и роста всех типов отложений и тем самым способствует загрязнению. Поэтому электрополирование труб испарителей из нержавеющей стали для целлюлозно-бумажной, химической и пищевой промышленности позволило увеличить период их эксплуатации между чистками. Все перечисленные здесь методы подробно рассмотрены в разделе 5.5.8.

ГЛАВА III.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ СИСТЕМ ВОДЯНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

Известно, что загрязнение систем водяного охлаждения является одной из главных проблем промышленности. В большинстве случаев оно представляет собой образование кристаллизационных и биологических отложений на теплопередающих поверхностях. В данном разделе подробно описаны эти два механизма загрязнения.

3.1 Кристаллизационное загрязнение и кристаллизация солей

При испарении воды и кристаллизации растворенных в ней солей последние выпадают в осадок в определенной последовательности, зависящей от рабочей температуры, давления, значения pH и ионной силы раствора. Кристаллизация начинается при перенасыщении раствора; этот процесс обусловлен разностью химических потенциалов у теплопередающей поверхности и в объеме жидкости и зависит от температуры. Растворимость большинства солей увеличивается с ростом температуры. Однако отложения в виде накипи образуются из солей, растворимость которых с ростом температуры уменьшается. Этот эффект известен под названием обратной растворимости.

Процесс кристаллизации изучается уже много лет, за которые накоплен огромный материал по его термодинамике и кинетике. Из-за сложности механизмов загрязнения обычно рассматривается осаждение только одного вещества. До настоящего времени должного внимания не уделялось вопросам совместного осаждения нескольких солей с общими ионами: растворимости образовавшегося слоя отложения, его кристаллической структуры и прочности, динамики процесса отложения и наличия ингибиторов. Исследования, проведенные Chong и соавт. (1999), показали, что даже при небольшом количестве смешиваемой соли термодинамика, кинетика и состав отложения при совместном осаждении будут отличны от случая осаждения одного вещества. При этом константы, характеризующие растворимость и скорость реакции для осаждения чистых солей, не применимы.

Для изучения соосаждения на теплопередающих поверхностях были взяты сульфат кальция и карбонат кальция — наиболее распространенные в промышленности загрязняющие вещества. Обратная растворимость этих солей в воде приводит к образованию кристаллизационных загрязнений. Перенасыщение раствора может быть вызвано добавлением солей, изменением рН-фактора раствора и условий равновесия раствора.

Процесс кристаллизации состоит из периодов нуклеации и последующего роста кристаллов. Нуклеацией называется зарождение в растворе мельчайших кристаллических ядер, а ростом кристаллов — увеличение размеров этих ядер и формирование структур правильной геометрической формы. Кристаллы могут образовываться только при наличии ядер кристаллизации.

Более подробное описание этих двух этапов дано в последующих разделах. Здесь, прежде всего, полезно кратко рассмотреть равновесную растворимость сульфата и карбоната кальция.

3.1.1 Растворимость CaSO_4

Для всех растворимых солей существует связь между их растворимостью и температурой. У большинства солей, как показано на рисунке 3.1 а, с ростом температуры растворимость увеличивается. Однако поведение таких солей, как сульфат кальция отличается от обычного. При их растворении выделяется тепло, и растворимость уменьшается с ростом температуры. Следовательно, эти соли имеют отрицательный температурный коэффициент растворимости, что и видно из рисунка 3.1 б.

Растворимость в воде плохо растворимых электролитов зачастую характеризуется произведением растворимостей K_{sp} . Однако этот параметр име-

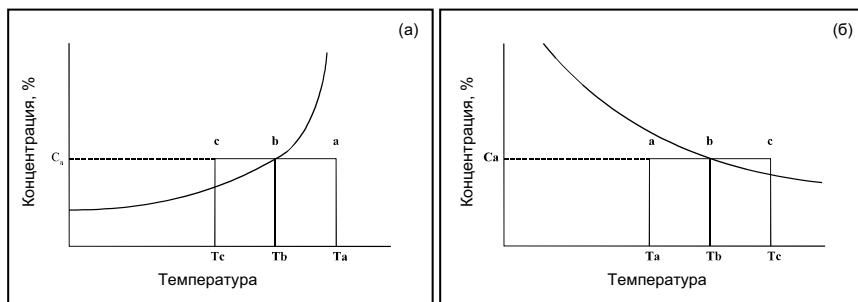


Рисунок 3.1 (а) и (б): Зависимость концентрации насыщения от температуры обычных солей (а) и солей с обратной растворимостью (б) (Bott, 1988)

3.1 Кристаллизованное загрязнение и кристаллизация солей

ет крайне ограниченное применение — он пригоден только для растворов с малой концентрацией слабо растворимых солей ($<10^{-3}$ моль/л). Для более концентрированных растворов необходимо использовать величину «произведение активностей» K_a , которая определяется как

$$K_a = (a_+)^x (a_-)^y, \quad (3.1)$$

где a_+ и a_- — активности ионов.

Поскольку активность ионов может быть выражена через их концентрацию c и коэффициент активности γ , то уравнение (3.1) можно записать в виде

$$K_a = (c_+ \gamma_+)^x (c_- \gamma_-)^y \quad (3.2)$$

или

$$K_a = K_{sp} (\gamma_{\pm})^v, \quad (3.3)$$

где $\gamma_{\pm}$ есть средний коэффициент активности, а сумма $v = x + y$ определяет число молей ионов, полученных из одного моля электролита. Средний коэффициент активности можно вычислить, используя предельный закон Дебая-Хюккеля

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A I^{0.5} \quad (3.4)$$

В этом выражении A обозначает константу Дебая-Хюккеля, которая является функцией температуры и для водного раствора при 25 °C равна 0,509. Ионная сила I (моль/л) находится из уравнения

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2, \quad (3.5)$$

где c_i — молярная концентрация ионов i -го вида (моль/л), а z_i — валентность катионов и анионов.

Если концентрация какой-либо соли в смешанном растворе больше, чем произведение растворимостей или активностей, то по отношению к этой соли раствор будет перенасыщенным. Осаждение не начинается сразу же по достижении насыщения. Необходим определенный критический уровень перенасыщения, чтобы величина свободной энергии была достаточна для образования ядер кристаллизации.

Если в насыщенный раствор малорастворимой соли добавить электролит, содержащий общий с ней ион, то растворимость этой соли понизится,

что приведет к ее осаждению (эффект общего иона). С другой стороны, присутствие в растворе ионов, которые не будут общими с любой из растворенных солей, может повысить их растворимость вследствие увеличения ионной силы.

Сульфат кальция кристаллизуется из водного раствора с образованием дигидрата сульфата кальция (гипс) $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, полугидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ и ангидрата сульфата кальция CaSO_4 , которые имеют различные типы кристаллических структур. Ангидрат из всех сульфатов кальция имеет кристаллическую решетку с самой плотной упаковкой, наиболее высокую плотность и устойчивость.

На рисунке 3.2 показана зависимость растворимостей в воде всех трех модификаций сульфатов от температуры (Landolt и Börnstein, 1980); (Linke, 1958). Видно, что при температурах свыше 40°C их растворимость уменьшается.

Большинство отложений сульфата кальция, рассмотренных в данном исследовании так же, как и в других работах (Helalizadeh, 1999), (Kho и др., 1997), (Bansal, 1996), представляли собой полугидрат. Его растворимость детально изучена Marshal и Slusher (1960). Najibi и соавт. (1997), которые предложили формулу для расчета концентрации насыщения в зависимости от ионной силы раствора и температуры поверхности теплообмена, полученную методом нелинейного регрессионного анализа имеющихся данных:

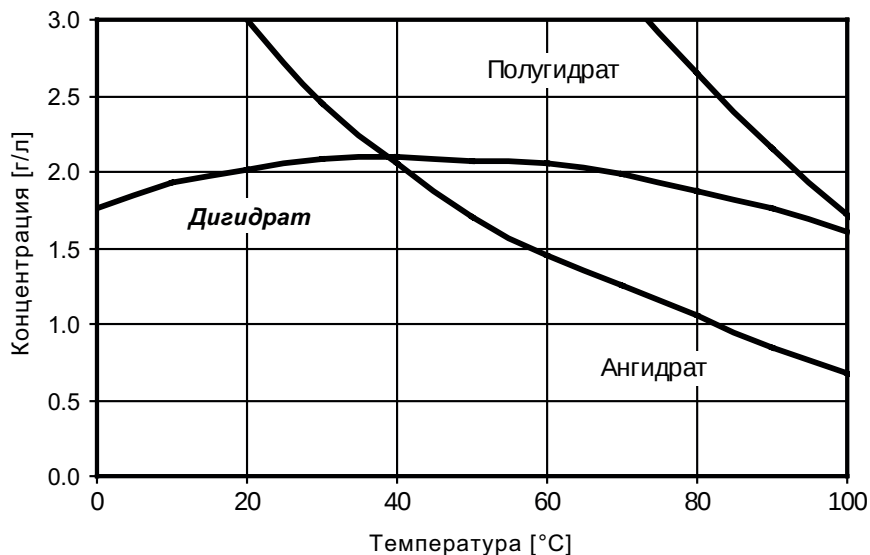


Рисунок 3.2: Кривая растворимости сульфатов кальция в воде

$$c^* = 136(10^{a+bz}), \quad (3.6)$$

$$a = 2.047 - 0.01136T \quad (3.7)$$

$$b = -6.5832 + 0.0226T, \quad (3.8)$$

$$z = \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.5\sqrt{I}}. \quad (3.9)$$

где c^* — концентрация насыщения в г/л; T — абсолютная температура в Кельвинах, I — ионная сила, выраженная в моль/л.

Величина pH раствора незначительно влияет на растворимость сульфата кальция. После того, как раствор становится перенасыщенным, он может дать осадок при различных значениях pH.

3.1.2 Водный раствор сульфата кальция

На рисунке 3.3 проиллюстрировано поведение растворимостей солей, исследуемых в данной работе — трех модификаций сульфата кальция: гипса или дигидрата сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$), полугидрата сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) и ангидрата сульфата кальция (CaSO_4) (Gmelin, 1962; Partridge, White, 1929; Linke, 1958; Landolt-Börnstein, 1980).

Сплошными линиями показаны кривые растворимости для устойчивого равновесия, а пунктирными — для метастабильного. При этом обозначение CaSO_4 II указывает на натуральный ангидрат, а CaSO_4 III — на растворенный. Метастабильное равновесие имеет место, например, при преобразованиях ангидрата. При относительно низких температурах дигидрат переходит в ангидрат, а при более высоких температурах он преобразуется в полугидрат, но только в том случае, если до этого не произошло его превращение в ангидрат. Для полугидрата состояние устойчивого равновесия вообще не было обнаружено. Из рисунка 3.3 видно, что все модификации сульфата кальция обладают обратной растворимостью, за исключением дигидрата, растворимость которого в диапазоне от 0 °C до 40 °C увеличивается с ростом температур.

Были проведены эксперименты с раствором, который был ненасыщенным по отношению к полугидрату, но перенасыщенным по отношению к дигидрату и ангидрату. Согласно графикам рисунка 3.3 и дигидрат, и ангидрат могут выпасть в осадок, однако кристаллизация ангидрата происходит настолько медленно, что этим процессом можно пренебречь (Lammers, 1973; Hasson, Zaghavi, 1970).

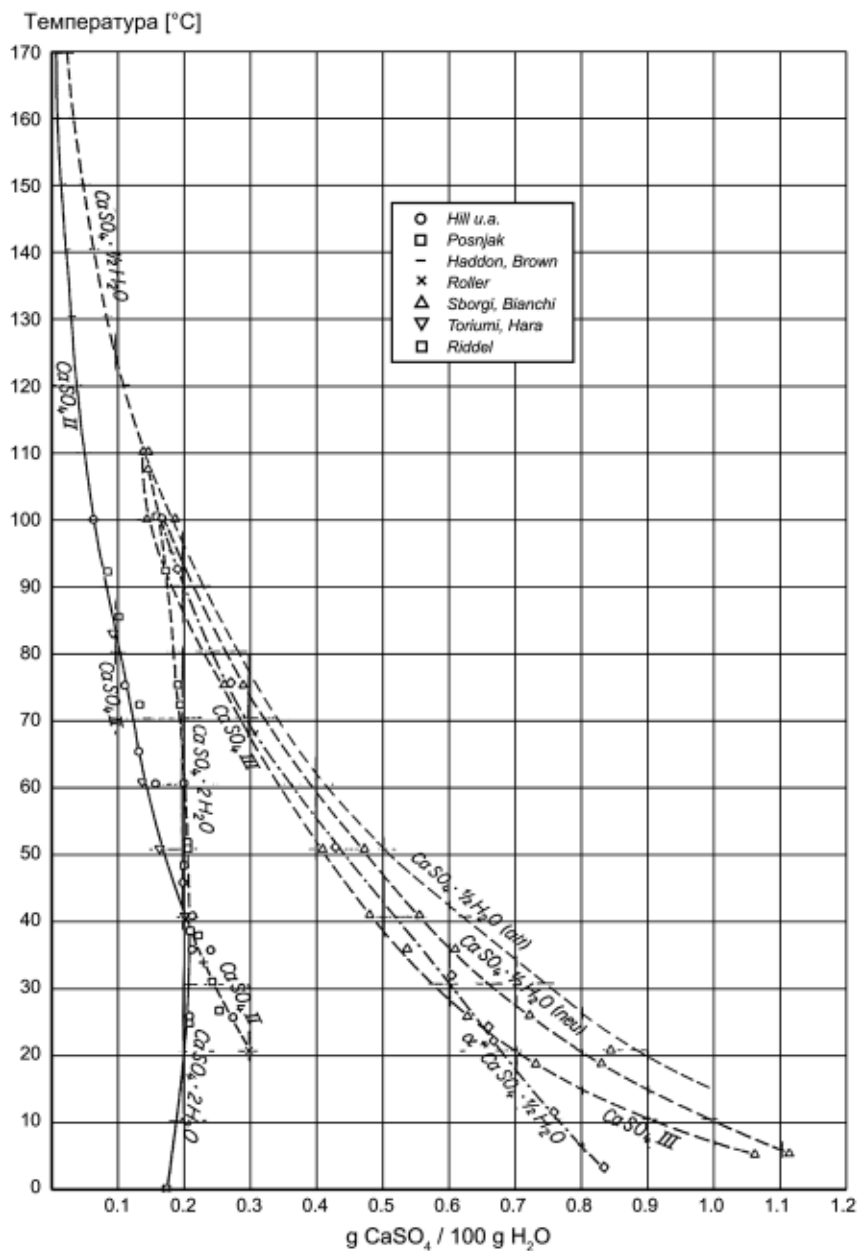


Рисунок 3.3: Кривые растворимости модификаций сульфата кальция (Gmelin, 1962)

3.1.3 Нуклеация или зарождение центров кристаллизации

Перенасыщенное состояние раствора не является достаточным условием начала процесса кристаллизации. Для того, чтобы на теплопередающей поверхности стали расти кристаллы, необходимо наличие определенного числа ядер (центров) кристаллизации. Величиной, характеризующей образование стабильных ядер и формирования ионов в кристаллическую решетку, является свободная энергия (энергия Гиббса), которая стремится к минимальному значению:

$$G = H - TS \quad (3.10)$$

Если свободная энергия ядра меньше, чем свободная энергия раствора, то такое ядро благодаря своему энергетическому состоянию будет стабильным и инициирует кристаллизацию. Однако этот процесс не начинается непосредственно в точке насыщения. Требуется определенное перенасыщение раствора, чтобы величина свободной энергии была достаточной для нуклеации. На кривой растворимости область между стабильным (ненасыщенным) и нестабильным (перенасыщенным) состояниями является так называемой метастабильной зоной.

Зарождение ядер может быть спонтанным или вызвано искусственно. В обоих случаях образование кристаллов в растворах, еще не содержащих кристаллических веществ, называется первичной нуклеацией. Однако, эти ядра часто образуются в непосредственной близости от уже существующих в перенасыщенном растворе кристаллов. Такой путь зарождения ядер называется вторичной нуклеацией. Кроме того, первичная нуклеация, в свою очередь, делится на гомогенную (спонтанную) и гетерогенную (индуцированную посторонними частицами).

Поскольку сама теплопередающая поверхность может стимулировать зарождение центров кристаллизации при более низких уровнях перенасыщения, чем требуется для спонтанной нуклеации, то общее изменение свободной энергии при гетерогенной нуклеации $\Delta G'_{\text{crit}}$ должно быть меньше, чем соответствующее ее изменение при гомогенной нуклеации, ΔG_{crit} .

$$\Delta G'_{\text{crit}} = \phi \Delta G_{\text{crit}}, \quad (3.11)$$

где коэффициент ϕ меньше единицы.

Поверхностная свободная энергия γ является одним из важных параметров процесса нуклеации (Mullin, 1993). На рисунке 3.4 показана диаграмма свободной энергии на границе раздела трех фаз. На границе раздела между твердой кристаллической фазой и жидкостью она обозначена γ_{cl} между те-

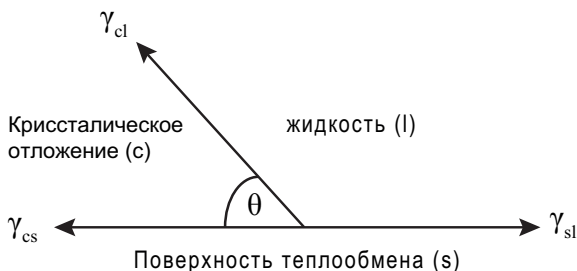


Рисунок 3.4: Свободная энергия поверхности на межфазной границе теплопередающей поверхности, кристаллического отложения и раствора

плопередающей поверхностью и жидкостью — γ_{sl} и между твердой кристаллической фазой и поверхностью теплообмена — γ_{cs} . Из условия равновесия получим соотношение между проекциям векторов на горизонтальную ось:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{cs} + \gamma_{cl} \cos \theta \quad (3.12)$$

или

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sl} - \gamma_{cs}}{\gamma_{cl}}. \quad (3.13)$$

Угол θ , определяющий границу раздела между кристаллическим осадком и инородной поверхностью, в нашем случае теплопередающей поверхностью, является краевым углом смачивания жидкость — твердое тело. Коэффициент ϕ в выражении (3.11) может быть найден из уравнения (Volmer, 1939):

$$\phi = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (3.14)$$

Таким образом, при $\theta = 180^\circ$, $\cos \theta = -1$ и $\phi = 1$; выражение (3.11) примет следующий вид:

$$\Delta G'_{\text{crit}} = \Delta G_{\text{crit}} \quad (3.15)$$

Если угол θ находится в диапазоне $0—180^\circ$, то $\phi < 1$ и

$$\Delta G'_{\text{crit}} < \Delta G_{\text{crit}} \quad (3.16)$$

В случае, когда $\theta = 0^\circ$, то $\cos \theta = 1$, $\phi = 0$ и

$$\Delta G'_{\text{crit}} = 0 \quad (3.17)$$

Все эти три случая, описанные уравнениями (3.15) — (3.17), можно интерпретировать следующим образом. При отсутствии контакта кристаллического твердого тела с теплопередающей поверхностью (что соответствует абсолютному несмачиванию жидкостью твердого тела) $\theta = 180^\circ$, и, согласно уравнению (3.12), свободная энергия нуклеации будет равна энергии гомогенной (или спонтанной) нуклеации. В случае соприкосновения (что соответствует частичному смачиванию жидкостью твердого тела) $0 < \theta < 180^\circ$. Из уравнения (3.12) видно, что зарождение ядер происходит легче, поскольку избыток свободной энергии требуется меньший, чем для гомогенной нуклеации. При полном сращивании осадка с поверхностью (что соответствует идеальному смачиванию) $\theta = 0^\circ$, а значит, свободная энергия нуклеации равна нулю. Этот случай имеет место при затравке перенасыщенного раствора кристаллами кристаллизующего вещества.

В данной работе была исследована эффективность низкоэнергетических теплопередающих поверхностей. Эти поверхности были получены с помощью ионной имплантации, напыления или нанесения покрытий. Характерная особенность этих методов заключается в том, что поверхности после обработки имеют более низкую поверхностную энергию, и, следовательно, большие краевые углы смачивания по сравнению с необработанными теплопередающими поверхностями из нержавеющей стали. Это означает, что фактор ϕ , а значит, и количество свободной энергии $\Delta G'_{\text{crit}}$, требуемое для образования центров кристаллизации при гетерогенной нуклеации, согласно уравнению (3.12) увеличится.

Таким образом, можно полагать, что обработка поверхности препятствует процессу гетерогенной первичной нуклеации. В отличие от необработанных поверхностей интенсивность их загрязнения может уменьшиться или, по крайней мере, может увеличиться период задержки. По окончании начального периода происходит вторичная гетерогенная нуклеация (Krause, 1986), на которую обработка поверхности уже не оказывает влияния.

3.1.4 Рост кристаллов

После образования на теплопередающей поверхности устойчивых центров кристаллизации начинается рост кристаллов до заметных размеров. Формирование кристаллов, как считается в ряде исследований, происходит в результате двух последовательных процессов: диффузии ионов растворенного вещества из объема жидкой фазы к твердой поверхности и реакции n -го порядка, в результате которой эти ионы выстраиваются в виде кристаллической решетки. Данные процессы, движущей силой которых является разность концентраций, могут быть описаны уравнениями:

$$\frac{dm_d}{dt} = \beta(c_B - c_F) \quad (3.18)$$

и

$$\frac{dm_d}{dt} = k_R (c_F - c^*)^n. \quad (3.19)$$

Здесь β — коэффициент массопереноса, c_B , c_F — концентрация растворенного вещества в объеме жидкости и вблизи загрязняющего слоя, c^* — концентрация насыщения, k_R — константа скорости реакции, которая находится по формуле Аррениуса:

$$k_R = A_1 e^{-E_a/RT} \quad (3.20)$$

где A_1 — константа, R — универсальная газовая постоянная, E_a — энергия активации, T — абсолютная температура.

В выражении (3.19) n обозначает порядок реакции. В большинстве случаев загрязнения, имеющих место в промышленной практике, его значение находится в диапазоне между 1 и 2, например, для процесса отложения сульфата кальция n равно 2. Величину концентрации раствора вблизи поверхности слоя загрязнения определить очень сложно, поэтому ее обычно заменяют величиной концентрации насыщения, и тогда движущая сила массопереноса равняется разности $c_B - c^*$. Схематическое представление указанных двух процессов и их движущих сил дано на рисунке 3.5.

Разность концентраций $c_F - c^*$ является движущей силой процесса внедрения ионов в кристаллическую решетку. Когда ионы достигают од-

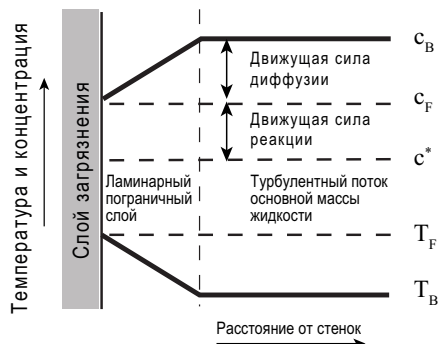


Рисунок 3.5: Движущие силы кристаллизованного загрязнения

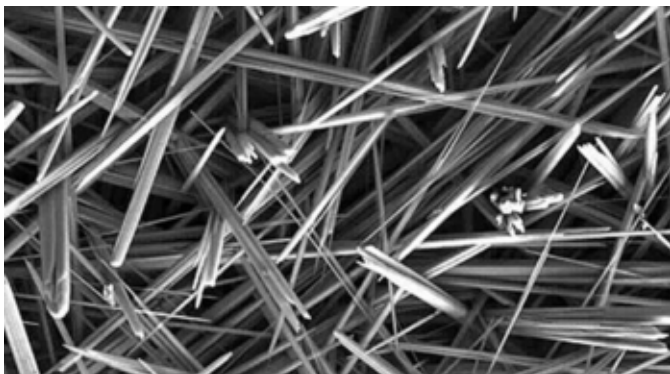


Рисунок 3.6: Кристаллическое отложение на поверхности с напылением алмазоподобного покрытия

ной из граней кристалла, они не сразу встраиваются в узлы решетки, а теряя одну степень свободы, свободно перемещаются по поверхности этой грани. Таким образом, на границе раздела образуется слабо концентрированный слой встраиваемых ионов; между этим слоем и объемом раствора устанавливается динамическое равновесие. Адсорбционный слой играет важную роль в росте кристаллов и вторичной нуклеации. Его толщина, по-видимому, не превышает 10 нм, а может быть даже меньше 1 нм.

Ионы встраиваются в те узлы решетки, где действуют наибольшие силы притяжения, в так называемые «активные центры», и в идеальных условиях такое постепенное вращение будет продолжаться до тех пор, пока полностью не сформируется кристаллическая поверхность. Для дальнейшего роста кристалла, т.е. образования следующего слоя, на поверхности должны существовать центры кристаллизации. На рисунке 3.6 показан снимок кристаллического отложения, образовавшегося на теплопередающей поверхности с напылением алмазоподобного покрытия (DLC), сделанный с помощью сканирующего электронного микроскопа. Данное отложение было получено из раствора с высокой концентрацией CaSO_4 , поэтому оно состоит из типичных игольчатых кристаллов гидрата сульфата кальция.

Следует отметить, что уравнения (3.18) — (3.20) должны быть записаны для ионов каждого i -го вида. В случае кристаллизационного загрязнения из смешанных солей построение математической модели становится чрезвычайно сложной задачей, поскольку процессы переноса массы каждой соли взаимодействуют между собой. Едва ли в литературе можно найти коэффициенты массопереноса для такого случая.

3.2 Биологическое загрязнение

Биологические организмы, отложение и рост которых происходит на теплопередающих поверхностях, могут быть разделены на две группы в зависимости от их размеров (Bott, 1995):

- микроорганизмы, включающие бактерии, водоросли и грибки;
- макроорганизмы, включающие мидии, ракушки, гидроидные полипы и серпулиды, а также такую растительность как морские водоросли.

Проблема биологического загрязнения чаще всего характерна для водных систем, температура которых не сильно отличается от температуры естественной среды. Например, прямоточные или частично прямоточные системы водяного охлаждения склонны к подобным загрязнениям, поскольку температура в них обычно близка к оптимальной для жизнедеятельности биологических организмов, а в воде присутствуют питательные вещества. Известно, что биологические отложения на теплопередающих поверхностях могут способствовать проявлению других механизмов загрязнения, таких как образование накипи, осаждение взвешенных частиц и коррозия. В основном это связано с метаболизмом живых организмов, приводящему к изменению свойств отложений под биологической пленкой, в частности, pH. Микроорганизмы производят внеклеточный материал, который может быть липким и, следовательно, будет способствовать адгезии частиц. Загрязняющие вещества могут быть весьма разнообразными в зависимости от участвующих в этом процессе живых организмов и условий, в которых происходит загрязнение. Возможно появление длинных нитей бактерий или водорослей, слоев слизи или очень шероховатых поверхностей благодаря налипанию ракообразных существ (Characklis и Wilderer, 1989).

Novak (1979) обнаружил сильное влияние скорости прокачки воды из реки Рейн через пластинчатый теплообменник на его загрязнение (см. рисунок 3.7). Им было показано, что интенсивность загрязнения почти линейно падает с увеличением напряжения сдвига и приближается к нулю при напряжениях порядка 150—200 Па. В отличие от скорости влияние температуры в пределах исследованного диапазона 10—45 °C оказалось более сложным (рисунок 3.8). В результате испытаний был сделан вывод, что загрязнение пластин при использовании воды из Рейна при температурах до 45 °C можно предотвратить, подняв ее расход через один канал свыше 550 л/ч. В последующих исследованиях Novak (1981) установил зависимость интенсивности загрязнения и от температуры с максимумом около 30 °C.

Для концерна BASF проблема загрязнения хорошо известна и очень близка, поскольку теплопередающая способность некоторых производимых им теплообменников снижается на 75% за первые 6 месяцев эксплу-

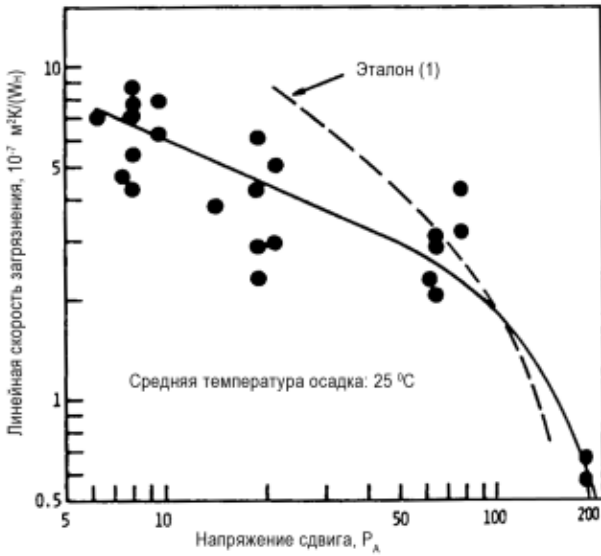


Рисунок 3.7: Зависимость загрязнения с использованием воды из Рейна от напряжения сдвига [Novak (1979)]

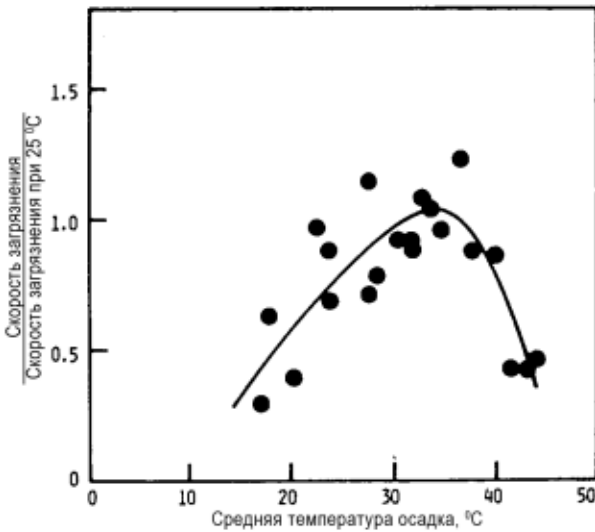


Рисунок 3.8: Зависимость загрязнения водой из Рейна от температуры [Novak (1979)]

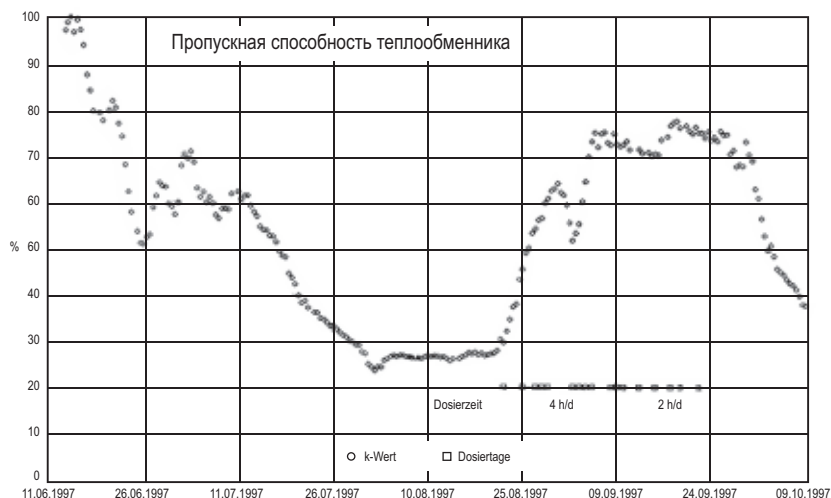


Рисунок 3.9: Влияние хлорирования на мощность охлаждения (BASF)

атации. Из рисунка 3.9 видно, что после 6 недель работы термическое сопротивление слоя загрязнения достигает своего асимптотического значения. Благодаря добавкам хлора в воду в течение следующих 2 недель производительность теплообменника восстанавливается до уровня 75% от первоначального значения.

Добавление хлора является обычным методом обработки систем водяного охлаждения с целью предотвращения биологических загрязнений и может производиться периодически (ударными дозами), непрерывно или комбинированием этих двух способов в зависимости от ожидаемого загрязнения (Fuller, 1979). Выбор хлора в качестве реагирующей среды не создает дополнительных затруднений, если в качестве материала конструкций используется титан, однако может значительно осложнить эксплуатацию при использовании других материалов.

3.2.1 Речная вода Рейна (Германия)

Река Рейн имеет протяженность около 1000 км, и его воды многократно проходят через промышленные охладители, более или менее сильно загрязняя их. Благодаря экологическим мерам состав воды в реке значительно изменился за последние 10—15 лет. Загрязняющие отложения, образующиеся из воды Рейна, как правило, состоят из микробиологического слизистого слоя и твердых частиц, таких как песок и зола, а также оксидов железа и марганца. Сведений о кристаллизационных загрязнениях теплообменных

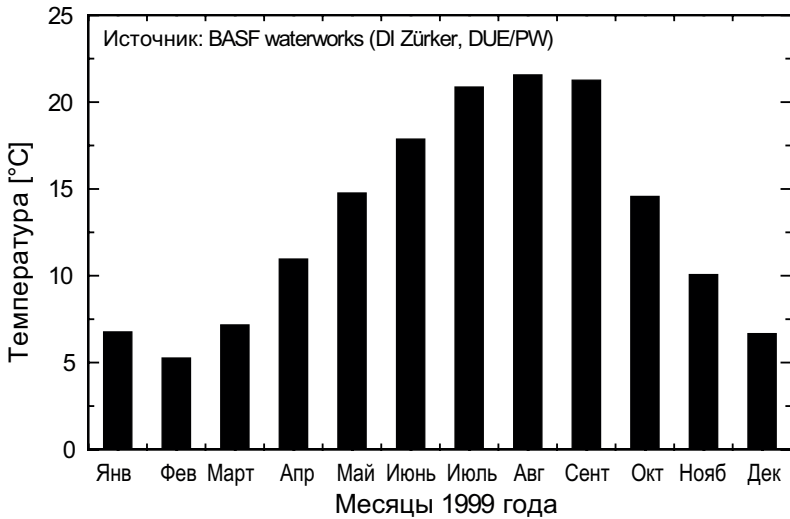


Рисунок 3.10: Температура воды в Рейне в течение 1999 г.

установок, использующих воду из реки Рейн, нет. Микробиологическая слизь выступает в роли связывающей среды для твердых частиц, многократно увеличивая тем самым интенсивность их отложений и загрязняя узлы оборудования, которые в других условиях оставались бы чистыми.

Тестовое оборудование было установлено в систему водяного охлаждения, которая использовала отфильтрованную воду из Рейна, как и большинство теплообменников BASF AG в немецком городе Людвигсхафен (Ludwigshafen). Речная вода очищается только с помощью песчаных фильтров и подается на теплообменники BASF, установленные на нескольких сотнях промышленных предприятий. Никакой химической обработки этой воды не делается, поэтому во многих теплообменниках имеет место биологическое загрязнение. В самом концерне BASF AG 91% пользователей речной воды сталкиваются с проблемой загрязнения теплообменного оборудования. В таблице 3.1 приведен химический состав воды Рейна, полученный на испытательном участке в 1999 году. На рисунке 3.10 показано изменение средней температуры воды в Рейне за 1999 г.

ГЛАВА III.
Загрязнение систем водяного охлаждения

Таблица 3.1: Химический анализ воды Рейна в течение 1999 г.

	Янв	Февр	Март	Апр	Май	Июнь	Июль	Авг	Сент	Окт	Нояб	Дек
Температура [C]	9.7	9.6	13.9	15.1	17.4	20.3	24.0	23.6	23.9	14.7	9.9	7.7
pH-фактор	7.7	7.7	7.8	7.8	7.6	7.7	7.8	7.7	7.6	7.7	7.8	7.6
Проводимость [µm/cm]	620	555	480	480	430	420	390	340	540	590	660	600
Общ. сол. взв. частиц	2	16	5	4	120	20	11	5	6	6	7	7
Общая жесткость (Ca+Mg)	1.74	1.60	1.70	1.72	1.56	1.51	1.58	1.44	1.64	1.69	1.74	1.74
Кальций [мг/л]	57	52	56	57	52	50	52	47	53	55	57	57
Магний [мг/л]	7.8	7.1	7.3	7.3	6.4	6.4	6.8	6.4	7.6	7.6	7.7	7.8
Натрий [мг/л]	53	45.5	29	29	23	21	15	10	45	47	48	46
Калий [мг/л]	7.6	4.5	3.3	2.8	3.0	2.5	2.1	2.0	3.7	3.5	3.6	3.6
Аммиак [мг/л]	0.1	0.07	0.12	0.09	0.10	0.08	0.07	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.10
Железо [мг/л]	0.17	0.34	0.55	0.13	0.44	0.47	0.28	0.16	0.16	0.16	0.15	0.18
Марганец [мг/л]	0.03	0.013	0.01	<0.01	0.06	0.02	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01
Гидрокарбонат [мг/л]	168	157	165	162	160	153	157	145	151	163	177	179
Хлор [мг/л]	80	71	45	44	35	32	22	14	67	70	76	72
Фтор [мг/л]	0.10	0.09	0.08	0.25	0.19	0.09	0.08	0.08	0.08	0.09	0.09	0.09
Нитраты [мг/л]	9.7	7.9	8.5	7.8	6.8	5.7	5.7	5.7	5.7	5.9	6.0	8.2
Фосфаты [мг/л]	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.2	<0.2
Диоксид кремния [мг/л]	5.1	3.75	4.6	3.5	3.3	3.5	3.0	2.6	2.1	3.2	4.3	4.3
Кислород [мг/л]	9.4	9.2	9.9	10	8.2	7.9	7.6	7.6	6.2	9.2	10.5	12
Сульфаты [мг/л]	36	34	31	28	28	27	27	26	34	33	34	35
ХПК	2.0	2.1	1.9	1.9	2.0	1.8	1.7	1.6	1.7	1.6	1.7	1.7

ГЛАВА IV.

ОТЛОЖЕНИЕ ПАРАФИНА В ОБОРУДОВАНИИ НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

4.1 Отложения парафина в трубопроводах

Когда нефть добывается из скважины, пробуренной глубоко под водой, ее температура при транспортировке быстро понижается вследствие теплообмена с окружающей холодной средой. Чем глубже, тем холоднее температура воды, например, у морского дна на глубине 2000 м она обычно составляет около 5 °С. Если температура нефти у стенок трубы опускается ниже некоторой определенной величины, то на внутренней поверхности трубы начинает откладываться парафин. В результате увеличивается перепад давления и снижается пропускная способность трубопровода, а иногда и полное его закупоривание. В связи с этим периодически возникает необходимость удаления отложений.

Доказано, что затраты на эти работы непропорциональны глубине расположения скважины (например, при глубине 100 м они составляют около 200 тысяч долларов, а при 400 м уже достигают миллиона). Сегодня добыча нефти осуществляется с глубин более 500 м, поэтому потребность в новых технологиях профилактики и борьбы с отложениями парафина весьма актуальна (Creek и соавт., 1999).

4.2 Механизмы отложения парафина

Сырая нефть состоит из смеси углеводородов различных семейств. Кроме того, в ней присутствуют высокомолекулярные соединения, такие как смолы, асфальтены и парафин. Состав и содержание тяжелых органических отложений зависит от присутствующих в сырой нефти углеводородов и от относительного количества тяжелых органических веществ каждого семейства. В целом образование этих отложений обусловлено четырьмя различными механизмами. Для описания процессов отложения, происходящих при добыче, транспортировке и обработ-

ке нефти следует опираться на один или несколько из них (Mansoori, 1996).

Эффект полидисперсности

Химический состав нефти определяет дисперсность в ней тяжелых органических веществ. Устойчивость такой полидисперсной смеси главным образом поддерживается за счет определенного соотношения числа полярных/неполярных и легких/тяжелых молекул и частиц в ней. Поэтому образование отложений должно быть вызвано нарушением этого баланса. На нижеприведенном рисунке показан состав такой смеси.

Изменения температуры, давления или химического состава нарушают устойчивость смеси. И тогда тяжелые и/или полярные фракции могут выделиться, и начнется процесс флокуляции с образованием стабильных органических отложений (рис. 4.2).

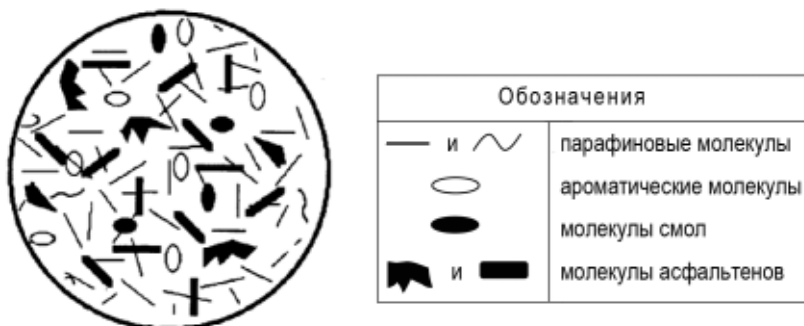


Рисунок 4.1: Микроскопический состав сырой нефти, содержащей тяжелые органические вещества (Mansoori, 1996)



Рисунок 4.2: Флокуляция и осаждение тяжелых компонентов сырой нефти при добавлении смешивающегося растворителя (показан пунктирными линиями) (Mansoori, 1996)

Коллоидный эффект

Некоторые тяжелые компоненты (в особенности асфальтены) собираются в нефти в виде скоплений и ведут себя как «пептизирующие вещества», например, смолы, на поверхности которых происходит адсорбция.

Стабильность таких пространственных коллоидных образований (см. рисунок 4.3) зависит от концентрации пептизирующего вещества в растворе, доли поверхности частиц тяжелых органических веществ, занятой этим пептизирующим веществом, а также от условий равновесия между пептизирующим веществом в объеме раствора и на поверхности указанных частиц.



Рисунок 4.3: Стерические коллоидные образования (Mansoori, 1996)

Эффект объединения

Количество пептизирующего вещества, адсорбирующегося на поверхности скопления тяжелых компонентов, зависит от его содержания в нефти. Когда концентрация пептизирующего вещества падает ниже определенного уровня, то его становится недостаточно для покрытия всей поверхности тяжелых органических частиц, что позволяет им объединяться, расти и флоркулировать. На следующих рисунках показано перемещение молекул пептизирующих веществ с поверхности частиц (черные стрелки на рисунке 4.4), их объединение (белые стрелки) и последующая флоркуляция и осаждение (рисунке 4.5).

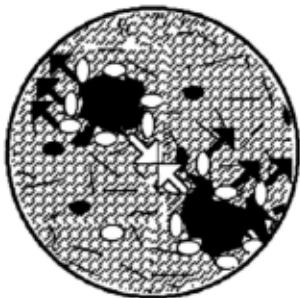


Рисунок 4.4: Перемещение пептизирующих молекул (Mansoori, 1996)

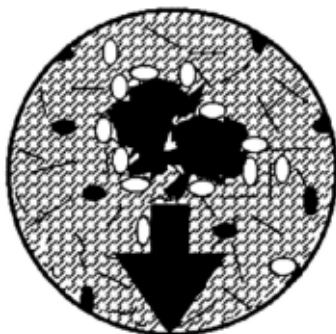


Рисунок 4.5: Флокуляция и осаждение (указано стрелкой) частиц тяжелых органических веществ (Mansoori, 1996)

Электрокинетический эффект

При течении нефти в трубе вместе с ней перемещаются заряженные частицы, вследствие чего возникает разность электрических потенциалов. Эта разность может стать причиной скопления заряженных частиц ниже по течению и образования отложений, которые приведут к закупорке трубы (см. рисунок 4.6).



Рисунок 4.6: Электрокинетическое отложение в трубопроводе [Mansoori (1996)]

Процессы отложения органических веществ (за исключением асфальтенов) являются обратимыми, поэтому за счет изменения давления, температуры или состава сырой нефти эти отложения можно вновь вернуть в растворенное состояние.

4.3 Процесс отложения парафина

Как правило, отложение парафина происходит при падении температуры сырой нефти ниже «температуры потери текучести» (pour point), в то время как отложение асфальтенов и смол происходит вследствие других причин, указанных выше. Парафин также выпадает в осадок в результате потери легких летучих фракций, которые выступают в роли естественных растворителей (Holder и Winkler, 1965).

Процесс образования парафиновых отложений характеризуется двумя температурами (Bott и Gudmundsson, (1970):

- а) «температура помутнения» (cloud point), при которой в растворе появляются кристаллы парафина (известная также как температура начала кристаллизации — wax appearance temperature, WAT).
- б) «температура потери текучести» (pour point), при которой на некоторое время компоненты нефти застывают.
- с) Значения этих температур определены эмпирическим путем и зависят от растворимости парафина в нефти.

4.3.1 Свойства парафиновых углеводородов

При большом содержании в нефти парафина при охлаждении он начинает постепенно кристаллизоваться. Как правило, кристаллы парафина формируются в виде тонких пластин или игл, которые при достаточном их количестве могут образовать трехмерную сетчатую структуру, вызывая тем самым затвердение нефти (Vos и Van Den Haak, 1980).

В рамках программы Wax Attack Programme (1999) был сделан анализ отложений, образовавшихся на охлажденных поверхностях (стенках труб и в лабораторных ячейках). Он показал, что осадки содержат нормальные алканы и циклоалканы, но преимущественно состоят из линейных n-алканов. Другие компоненты, такие как асфальтены, смолы, сырая нефть, вода и механические примеси (Misra и соавт., 1995), несмотря на то что их вклад может достигать до 50% всей массы отложения, легко переходят обратно в растворенное состояние в потоке нефти. Обычно «парафинами» называют линейные углеводороды с числом атомов углерода больше 16. Из линейных N-парафинов, которые являются стержневыми составляющими крупнокристаллических парафинов, вырастают четко выраженные игольчатые кристаллы, в то время как парафины, имеющие разветвленное строение, нафтеновые разновидности, а также ароматические парафины с длинной углеродной цепью образуют основную часть микрокристаллических структур. Крупнокристаллические парафины затрудняют добычу нефти и ее транспортировку. Микрокристаллические парафины главным образом содействуют образованию шлама на донных поверхностях резервуаров (Garcia и соавт., 1998).

При оценке величины парафиновых отложений из сырой нефти необходимо учитывать следующие факторы (Misra и соавт., 1995):

1. концентрация n-парафинов;
2. разброс углеводородов по количеству атомов углерода;
3. концентрация парафинов разветвленного строения, нафтенов и ароматических парафинов;

4. концентрация смол и асфальтенов;
5. климатические условия или температурные режимы.

Первый, второй и пятый факторы помогут определить потенциал возможных отложений (микрористаллического) парафина и будут рассмотрены в разделе 4.3.3.2.

4.3.2 Механизм отложения парафина в трубопроводе

Bott и Gudmundsson (1977) предложили качественную модель процесса отложения парафина на холодной поверхности. При охлаждении углеводорода, содержащего молекулы парафина, по достижению температуры «точки помутнения» образуются кристаллы парафина. Если до этой температуры охладить поверхность твердого тела, то на ней появляются парафиновые отложения. С другой стороны, если распределение температуры таково, что «точка помутнения» находится в объеме жидкости, то образующиеся кристаллы, вернее кристаллиты будут формироваться в виде «частиц», которые могут перемещаться под действием потока как к поверхности, так и в глубь жидкости. При попадании в области с высокими температурами эти мелкие кристаллы вероятнее всего растворятся. Если же их перемещение происходит в направлении к поверхности, то они смогут на ней удержаться и образовать компактные отложения. Точное положение «точки помутнения» будет зависеть от температурного поля, которое изменяется с ростом отложений. В начале процесса «точка помутнения» может находиться на поверхности теплообмена, а к концу оказаться на границе раздела жидкость-парафин. В последнем случае толщина слоя отложения будет практически постоянной.

Несколько иную модель предложили Creek и др. (1999). Они исходили из предположения, что отложение образуется, если существует радиальный градиент температуры на границе стенка трубы — нефть $[\partial T / \partial r]$, а температура нефти опускается ниже температуры начала кристаллизации (WAT). При этих условиях возникает градиент концентрации вследствие различия растворимостей компонентов парафина в нефти. Этот градиент приводит не только к дисбалансу уравнения химического потенциала, но может быть причиной тепловой диффузии и потока массы в соответствии с законом Фика:

$$\dot{M}_i = A \cdot D_i \cdot (\partial c_i / \partial r) = A \cdot D_i \cdot [(\partial c_i / \partial T)(\partial T / \partial r)] \quad (4.1)$$

$\dot{M}_i$ — поток массы диффундирующих компонентов в заданном объеме;
 A — площадь поверхности; D_i — коэффициент диффузии; c_i — концентрация i -го компонента; r — радиус.

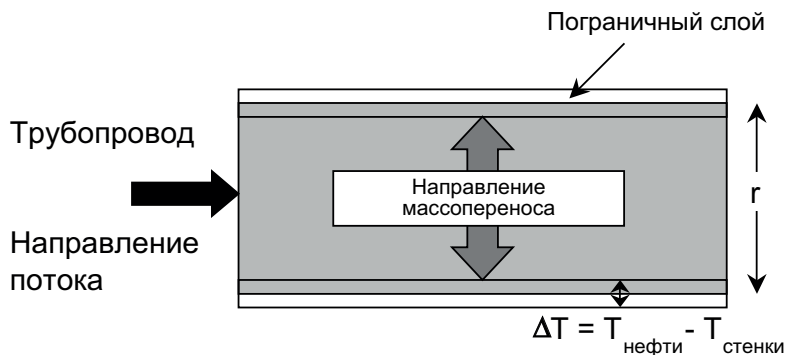


Рисунок 4.7: Схема образования отложений в трубопроводе (Creek и др., 1999)

Коэффициент потока «flux coefficient», вероятно, учитывает комбинацию массовой и тепловой диффузий и, как правило, «подгоняется» под экспериментальные данные. При турбулентном течении отложения образуются в вязком подслое, а при ламинарном — в слое с наименьшей скоростью.

4.3.3 Параметры, влияющие на отложение парафинов

Для разработки способов борьбы с отложениями парафинов очень важно знать влияние отдельных параметров на процесс загрязнения. Bott (1990) выделил основные из них:

- время;
- скорость потока;
- температура поверхности и температура жидкости;
- концентрация загрязняющего вещества или его прекурсоров в сырой нефти;
- наличие примесей;
- свойства поверхности.

В следующих разделах подробно рассматриваются все перечисленные параметры.

4.3.3.1 Время

Hunt (1962), а также Patton и Casad (1970) обнаружили, что количество осажденного парафина асимптотически растет со временем. Brill (1998) объяснил такой характер роста загрязнения эффектом изоляции отложений. По мере осаждения парафина по длине трубы растет толщина слоя загряз-

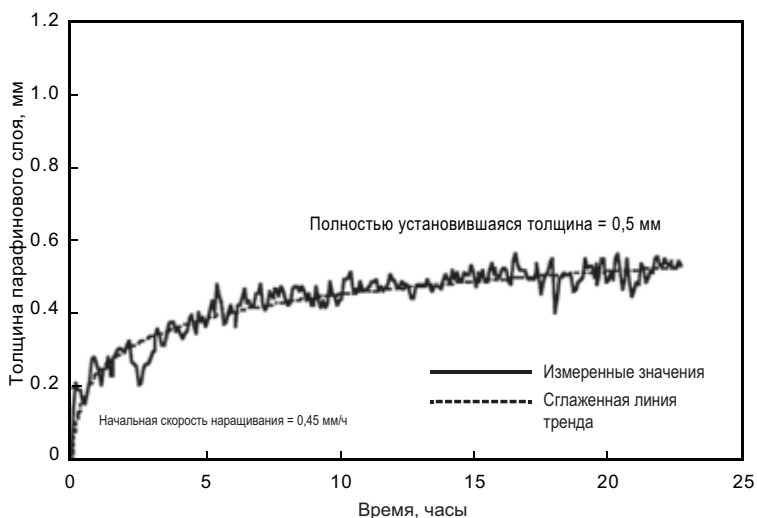


Рисунок 4.8: Асимптотическая кривая загрязнения (Brill, 1998)

нения, из-за чего уменьшается эффективная разность температур. В результате количество парафина, который может выпасть в осадок, уменьшается. На рисунке 4.8 показана типичная асимптотическая кривая загрязнения, полученная Brill [1998]. Колебательный характер кривой объясняется периодическим уносом потоком жидкости скоплений парафина.

Agrawal *с соавт.*, (1990), а также Khan *с соавт.*, (1997) обнаружили, что слой отложения асимптотически увеличивается со временем, приближаясь

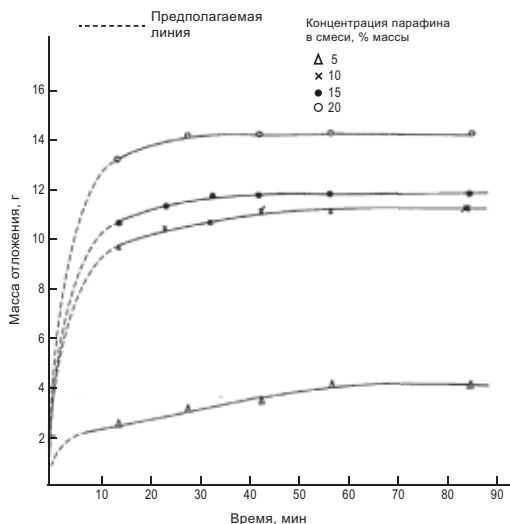


Рисунок 4.9: Изменение во времени массы отложения парафина при различных его концентрациях в потоке (Khan и др. 1997)

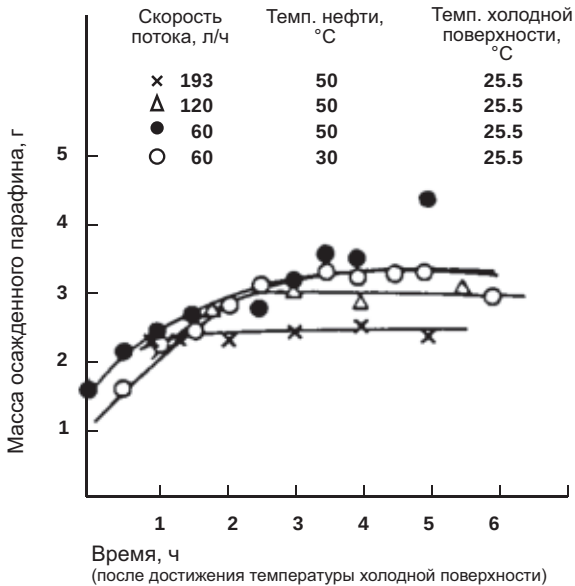


Рисунок 4.10: Изменение во времени массы отложения парафина при различных скоростях потока (Agrawal и др., 1990)

к равновесной величине при любых условиях испытаний и концентрации парафина в нефти. При этом равновесное состояние достигается быстрее при увеличении концентрации парафина (рисунок 4.9) и снижении скорости потока (рисунок 4.10).

4.3.3.2 Скорость потока

Интенсивность отложения парафина, а также его количество, состав и распределение по периметру трубы сильно зависят от режима течения и скорости потока. Известно, что скорость потока играет очень большую роль в большинстве процессов загрязнения. С ее увеличением вязкий подслои на поверхности трубы становится тоньше, в результате чего увеличиваются диффузия и перенос вещества из объема жидкости на стенку трубы. Таким образом, для процессов загрязнения, в которых определяющим механизмом является диффузия, это приводит к росту интенсивности осаждения (Bott, 1990).

Jessen и Howell (1958) исследовали влияние скорости потока на отложение парафина в стальных трубах с пластиковым покрытием и без него. Их

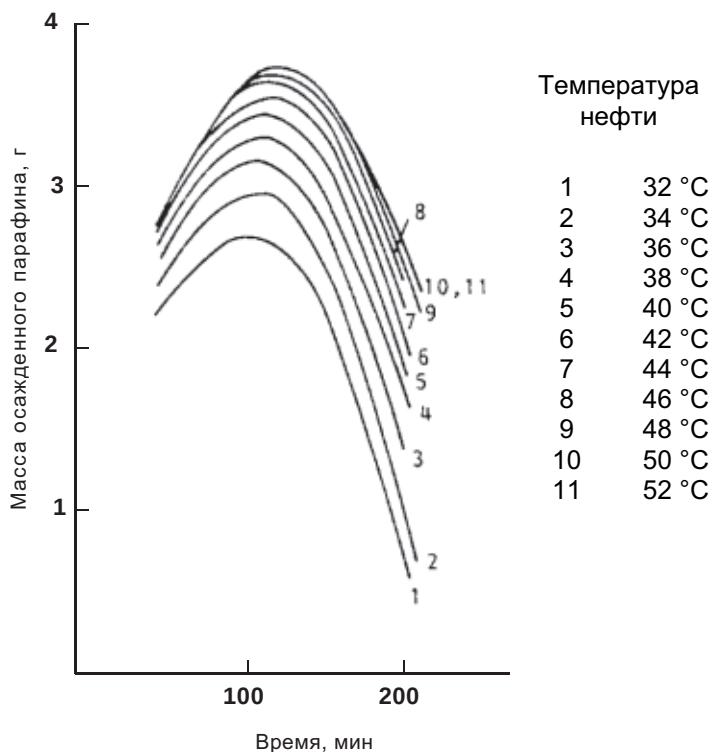


Рисунок 4.11: Зависимость массы отложения парафина от скорости потока при различных температурах (Agrawal и соавт., 1990)

главный вывод состоял в том, что при ламинарном течении осаждение увеличивается с ростом скорости потока, достигая максимума перед переходом к турбулентному режиму, а затем уменьшается с усилением турбулентности. График изменения массы парафинового отложения от скорости потока, построенный по экспериментальным данным Agrawal и соавт. [1990], наглядно подтверждает этот вывод (рисунок 4.11).

Согласно Bott (1997) увеличение скорости потока сопровождается двумя противоположными эффектами. С одной стороны, в результате турбулизации увеличивается коэффициент массопереноса, что способствует росту интенсивности осаждения. С другой стороны, повышение напряжения сдвига на границе раздела двух фаз снижает вероятность адгезии вещества. Таким образом, рост скорости потока может, как увеличить интенсивность загрязнения, если доминирует воздействие на нее массопереноса, так и уменьшить, если большее влияние межфазное оказывает напряжение сдвига. Результирующая интенсивность отложения определя-

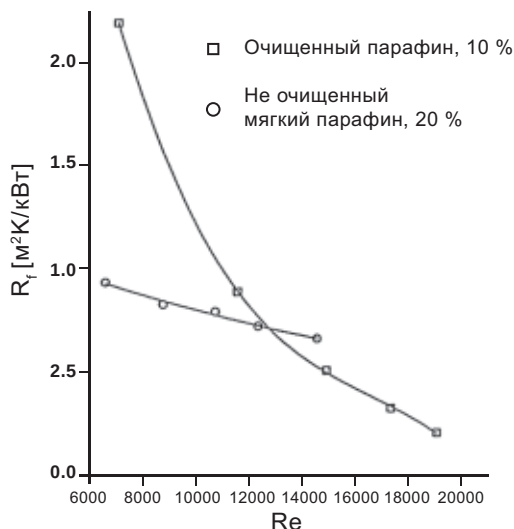


Рисунок 4.12: Асимптотическая зависимость сопротивления загрязнения от числа Рейнольдса для трубы из нержавеющей стали (Ghedamu и соавт., 1995)

ется соотношением этих двух противоположных воздействий увеличения скорости потока.

Дополнительное разъяснение приводят Misra и соавт. (1995). Согласно их выводам, низкие скорости потока способствуют отложению парафина преимущественно из-за более длительного времени нахождения нефти в трубопроводе. В результате происходит увеличение теплотерь и снижение температуры нефти, которое, в свою очередь, усиливает осаждение парафинов и образование отложений. За минимальную скорость потока, при которой не происходит отложений, было предложено принимать 0,2 м/с. Интенсивность отложения парафина была описана зависимостью $T = F + B f(q)$, где B — постоянный коэффициент, q — скорость потока, а F — переменная, зависящая от коэффициента диффузии и концентрации парафина в растворе (Misra и соавт., 1995).

Сопротивление загрязнения R_f определяется как дополнительное сопротивление передаче тепла, оказываемое слоем парафина (см. раздел 2.4). R_f пропорционально толщине слоя при условии, что его теплопроводность постоянна. Как ранее было показано, отложение парафина в трубопроводах подчиняется асимптотическому закону, и, следовательно, существует предельное значение сопротивления загрязнения, R_f^* . Ghedamu и соавт. (1995) исследовали процесс отложения парафина при турбулентном течении. Полученные ими результаты продемонстрированы на рисунке 4.12, на котором приведена зависимость R_f^* от числа Рейнольдса, Re . Снижение R_f^* с ро-

стом Re объясняется повышением температуры стенки трубы вследствие усиления конвективного переноса тепла, из-за чего меньшее количество парафина оседает на поверхности и закрепляется на ней.

Скорость потока влияет не только на величину парафиновых отложений, но и на их консистенцию. Creek и соавт. [1999] обнаружили, что отложения, образованные при ламинарном течении, чрезвычайно мягкие и на 80—90% состоят из нефти. По сравнению с ними отложения, сформированные при турбулентном течении, являются более твердыми и содержат значительно меньше нефти. Аналогичные результаты были получены Bott и Gudmundsson (1970, 1977), которые объяснили это тем, что с увеличением скорости потока только кристаллы парафина и их образования, способные к прочному закреплению на поверхности и сцеплению между собой, могут противодействовать отрыву их потоком. Поэтому при больших скоростях течения осаждается меньшее количество парафина, но со значительно большей плотностью.

Хорошим подтверждением описанного эффекта являются результаты испытаний, выполненных в рамках программы Wax Attack (1999), целью которой была разработка более эффективных ингибиторов для борьбы с загрязнениями. На одном из этапов испытаний было замечено, что отложения, образовавшиеся при ламинарном и турбулентном течениях, существенно различны. При ламинарном течении они более мягкие и гладкие, чем при турбулентном, а также содержат больше сырой нефти, имеют более узкое распределение n -алканов и значительно толще. Причиной этого, возможно, является меньшая эрозия отложений из-за небольших напряжений сдвига в потоке.

4.3.3.3 Температура

Согласно Mansoori (1996) отложение парафина в основном происходит из-за резкого снижения температуры сырой нефти. При охлаждении содержащего парафин сырья происходит нуклеация, и парафин начинает кристаллизоваться. Температура, при которой начинается процесс кристаллизации, называется температурой начала кристаллизации (WAT, wax appearance temperature) или температурой помутнения. Ее значение зависит от концентрации парафина в растворе и его растворимости. Hunt (1996) считает, что давление также может оказывать некоторое влияние на значение WAT-температуры из-за того, что при его повышении легкие фракции сжимаются сильнее, чем тяжелые. Менее очевидным предположением является то, что парафины становятся и менее растворимыми. Таким образом, с повышением давления температура начала кристаллизации, как правило, также будет увеличиваться. Парафин имеет нормальную

растворимость (Bott, 1997), и при высоких температурах его содержание в растворе может быть больше.

Осаждение парафина происходит, когда температура стенок трубы становится меньше температуры жидкости и температуры начала кристаллизации (WAT). По мнению Jorda (1966) отложения могут образоваться только на ограниченных участках насосно-компрессорных труб или трубопроводов. До зоны отложений температура нефти превышает температуру начала кристаллизации WAT, поэтому твердый парафин здесь отсутствует. Ниже по течению после зоны отложений парафин остывает настолько, что теряет свои адгезионные свойства. Согласно Bott (1997) месторасположение участка начала кристаллизации зависит от распределения температуры, которое изменяется с ростом отложений. Первоначально температура начала кристаллизации может иметь место у стенок трубы, а к концу переместиться на границу раздела жидкость-парафин. В случае, когда температура стенки трубы становится равной температуре WAT, на стенках образуются отложения. Если температура потока нефти опускается ниже температуры начала кристаллизации, то кристаллы парафина зарождаются в ламинарном подслое в сечении с температурой, равной температуре помутнения (Creek и соавт., 1999). Далее эти кристаллы либо перемещаются за счет сдвиговых напряжений в основной поток жидкости, где растворяются, либо двигаются к более охлажденным участкам трубы и осаждаются на ее стенке. На рисунке 4.13 показан профиль температуры в продольном сечении трубопровода для последнего случая (Bott и Gudmundsson, 1977).

Cole и Jessen (1960) утверждают, что величина недогрева стенки холодной трубы до температуры помутнения более важна для образования отложений, чем разница температур стенки и потока нефти. Они показали, что начальная интенсивность отложения возрастает с увеличени-

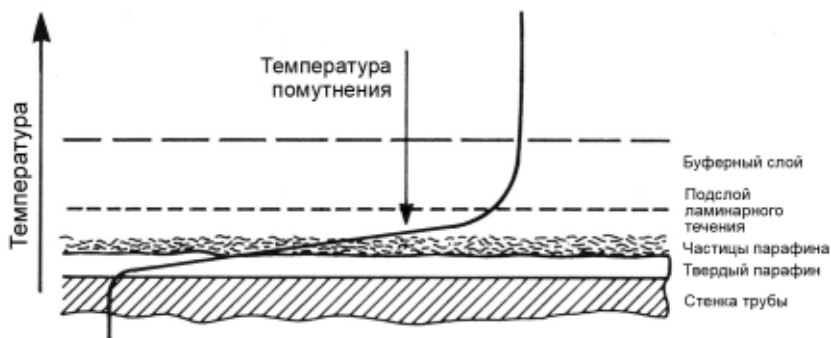


Рисунок 4.13: Профиль температуры в продольном сечении трубы по данным Bott и Gudmundsson (1977)

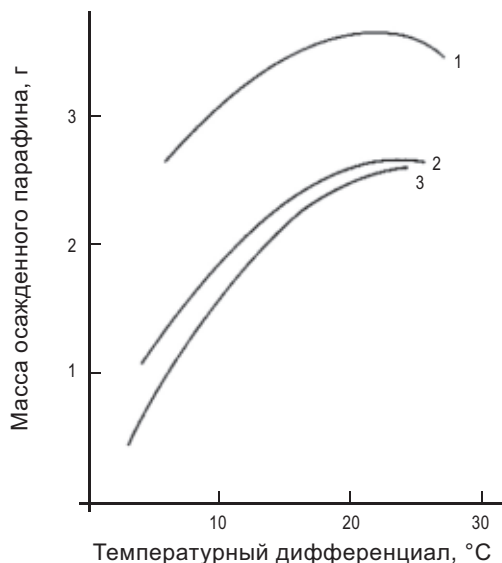


Рисунок 4.14: Зависимость отложения парафина от разности температур между нефтью и холодной поверхностью по Agrawal и соавт. (1990)

ем недогрева. Agrawal и соавт. (1990) также изучали зависимость отложений парафина от разности температур потока нефти и поверхности холодной стенки при постоянной скорости потока. В своих экспериментах они варьировали температуру стенки, поддерживая температуру жидкости постоянной. В результате был сделан вывод, что величина осаждения растет с увеличением разности температур поверхности трубы и потока и стремится к значению, близкому к асимптотическому (рисунок 4.14). При этом, видимо, интенсивность осаждения уменьшается с ростом температуры стенки.

Влияние разности температур нефти в потоке T_b и температуры помутнения T_c на асимптотическое значение сопротивления загрязнения R_f^* было исследовано Ghedamu и соавт. (1995). Согласно полученным ими результатам, R_f^* уменьшается с возрастанием указанной разности (см. рисунок 4.15).

Помимо воздействия на количество осаждаемого парафина, эта разность температур также влияет на размеры и число образующихся кристаллов. Большая разность обуславливает высокие скорости охлаждения, что способствует образованию большого числа мелких кристаллов. При медленном охлаждении образуются крупные, с более упорядоченной структурой кристаллы, имеющие относительно небольшие удельную площадь поверхности и свободную энергию. Кристаллы парафина, сформир-

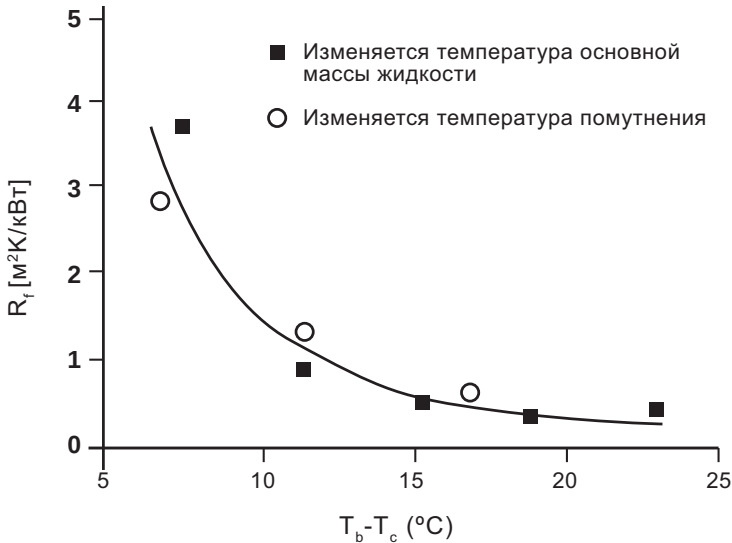


Рисунок 4.15: Зависимость асимптотического значения сопротивления загрязнения R_f^* от разности температур потока нефти и температуры помутнения (Ghedamu и соавт., 1995)

ровавшиеся в этих условиях, менее склонны к созданию прочных структурных связей, чем кристаллы, образованные при быстром охлаждении (Bott и Gudmundsson, 1977).

Также разность температур оказывает влияние и на состав парафиновых отложений, как это было отмечено Bott (1990). Поскольку парафин по существу представляет собой смесь соединений с различными молекулярными массами, то при кристаллизации они выделяются из нефти соответственно их температурам плавления. По мере увеличения разности температур между стенкой трубы и потоком нефти происходит одновременная кристаллизация компонент парафина, как с высокой, так и с низкой температурой плавления, образуя непрочную пористую структуру с полостями. В итоге сформированный слой оказывается более рыхлым и менее прочным, чем при медленном охлаждении.

4.3.3.4 Концентрация

Ghedamu и соавт. исследовали зависимость отложения парафина от его концентрации в нефти при фиксированных скоростях потока и температуре (1995). Полученные результаты показаны на рисунке 4.16.

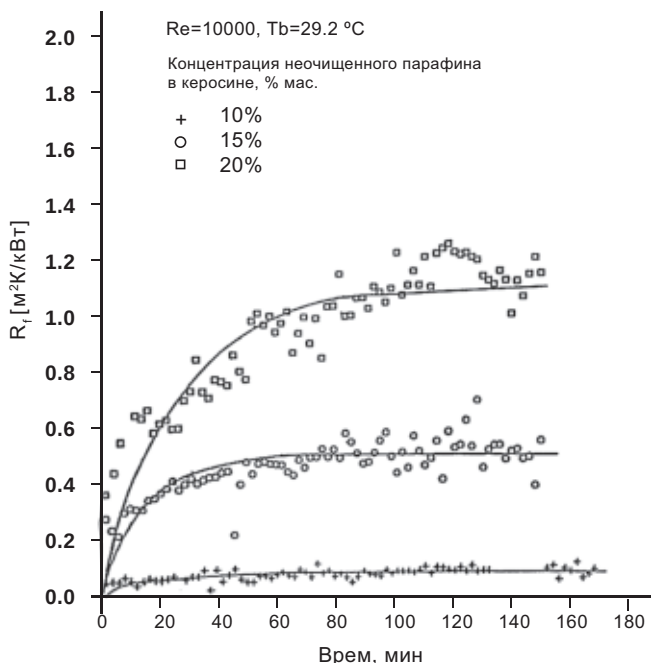


Рисунок 4.16: Изменение сопротивления загрязнения во времени для трех значений концентраций парафина (Ghedamu и соавт., 1995)

Как видно из графика, концентрация парафина оказывает очень большое влияние на асимптотическое значение сопротивления загрязнения R_f^* . Bott и Gudmundsson [1977a] согласны с выводом, что при неизменных температуре и условиях течения нефти с увеличением концентрации парафина поверхность с температурой равной температуре помутнения будет отодвигаться от стенки трубы. В результате в пограничном слое суспензии увеличивается число частиц парафина, вероятность сцепления которых между собой велика. Кроме того, на рисунке 4.16 можно видеть влияние концентрации парафина на время достижения равновесия между процессами его отложения и удаления. Заметно, что при более низких концентрациях асимптотическое значение сопротивления загрязнения достигается быстрее.

4.3.3.5 Примеси

Мелкие частицы примесей, присутствующие в объеме жидкости, могут служить ядрами образования кристаллов парафина. Следствием этого яв-

ляется меньшая вероятность его кристаллизации на стенках трубы. Таким образом, наличие примесей в нефти может привести к более мягким парафиновым отложениям в трубопроводах или уменьшить их загрязнение. С другой стороны, твердые частицы, такие как песчинки или частицы глины, взвешенные в нефти, могут удалять часть слоя загрязнения, играя тем самым роль очищающего средства.

4.3.3.6 Свойства поверхности

Процессы осаждения и адгезии отложений на поверхности зависят от свойств этой поверхности. Bott и Gudmundsson (1970) сделали краткий обзор нескольких работ, посвященных исследованию данной зависимости.

Существуют два основных теоретических объяснения отложения парафина на поверхности:

- а) Смачиваемость или свободная поверхностная энергия
- б) Шероховатость поверхности

Cole и Jessen (1960) обнаружили, что количество осажденного парафина уменьшается с уменьшением свободной поверхностной энергии при данной разности температур поверхности и потока. Снижение свободной поверхностной энергии пластины приводит к ослаблению адсорбционных сил, удерживающих парафин на поверхности. Проведено несколько исследований влияния шероховатости поверхности на отложение парафина, однако однозначного результата получено не было. В некоторых работах обнаружен рост слоя отложений с увеличением шероховатости, (1962), (Jorda, 1966), в других никакой связи между этими параметрами не было обнаружено (Patton и Casad, 1970).

4.3.4 Старение

Старение или затвердевание парафина основано на процессе, аналогичном Оствальдовскому созреванию (переконденсации). Механизм процесса следующий (Creek и соавт., 1999): В начальной стадии отложения парафина образуется агломерат из множества мелких кристаллов с большой величиной отношения площади к объему из-за содержания нефти между кристаллами. Это первичное осаждение происходит довольно быстро, в течение нескольких секунд, поскольку нефть в трубопроводе очень сильно перенасыщена.

После формирования таких «пористых» образований начинается гораздо более медленный процесс отложения парафина из нефти, находящейся в полостях между кристаллами. Он продолжается до тех пор, пока рас-

творенный в нефти парафин не придет в термодинамическое равновесие с осажденным парафином. Однако, если нефть находится в термодинамическом равновесии с кристаллами с малой величиной «площадь поверхности/объем», то она будет недонасыщенной по отношению к кристаллам с большими значениями этого соотношения. В результате мелкие кристаллы парафина будут вновь растворяться в нефти и осаждаться на более крупных кристаллах или заполнять полости, вытесняя часть нефти. Этот процесс будет завершен после образования твердого парафинового слоя. Превращение парафина из «пористой» в уплотненную форму называется переконденсацией или Оствальдовским созреванием и может длиться крайне долго, в течение нескольких дней. За это время содержание парафина в осажденном слое увеличивается.

Оствальдовское созревание происходит только при турбулентном течении, вероятно, из-за разницы в величине теплового потока через отложение. Слои, образующиеся при турбулентном течении, значительно тоньше, чем при ламинарном, и тепловой поток примерно в 10 раз больше.

4.3.5 Накопление и удаление

Экспериментальные исследования показали, что общее сопротивление теплопередаче быстро увеличивается со временем, колеблясь около среднего значения. Предполагается, что эти флуктуации обусловлены процессами периодического наращивания и разрушения парафиновых отложений, которые, вероятно, обусловлены непрочностью слоев, а также увеличением сдвиговых напряжений на стенке трубы по мере роста отложений (Bott и Gudmundsson, 1970).

ГЛАВА V.

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОВЕРХНОСТИ И МЕТОДЫ ЕЕ МОДИФИКАЦИИ

5.1 Краевой угол и поверхностная энергия

5.1.1 Краевой угол

Если небольшую каплю жидкости поместить на однородную, идеально ровную твердую плоскость, то она не обязательно полностью растечется по ней. Наоборот, поверхность капли может образовать угол θ с плоскостью (так называемый краевой угол), как это показано на рисунке 5.1. Обозначим силы поверхностного натяжения на границе раздела трех фаз: « γ_{lv} » — жидкости и пара, « γ_{sl} » — твердого тела и жидкости, « γ_{sv} » — твердого тела и пара.

Простейшая теория смачиваемости позволяет найти условие равновесия указанных сил, записав равенство их проекций на горизонтальную пло-

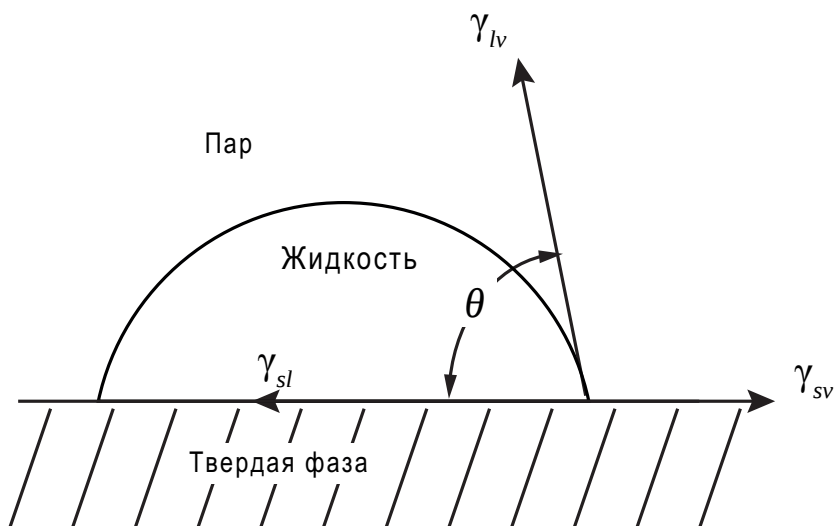


Рисунок 5.1: Краевой угол смачивания (Kinloch, 1987)

кость (Kinloch, 1987; Gregg, 1965; Davies, Rideal, 1963; Parker, Taylor, 1966). В результате придем к известному уравнению Юнга (см. также 3.12):

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos \theta. \quad (5.1)$$

Объединив (5.1) с уравнением Dupre, определяющим работу, необходимую для разделения жидкости и твердого тела (Israelachvili, 1992)

$$W_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (5.2)$$

получим выражение, известное как уравнение Юнга-Дюпре:

$$W_{sl} = \gamma_{lv} \cdot (1 + \cos \theta). \quad (5.3)$$

Согласно Israelachvili (1992) работу адгезии на границе жидкой и твердой фаз W_{sl} можно представить с достаточной точностью зависимостью:

$$W_{sl} = 2 \cdot \sqrt{\gamma_{sv} \cdot \gamma_{lv}}. \quad (5.4)$$

В дальнейшем уравнения (5.1) — (5.4) используем для расчета свободной поверхностной энергии γ_s .

5.1.2 Поверхностная энергия

Поверхностные свойства веществ отличаются от их внутренних свойств. Наличие поверхностного натяжения объясняется действием сил притяжения и отталкивания между молекулами вещества. Силы межмолекулярного сцепления должны преобладать над силами отталкивания, обусловленными тепловым движением молекул.

Молекула или атом, находящиеся внутри вещества, окружены со всех сторон большим числом других молекул и атомов, и силы притяжения между ними компенсируют друг друга. На молекулы или атомы, лежащие вблизи поверхности, с разных сторон действует неодинаковое число других молекул или атомов. В результате здесь они обладают большей энергией, чем внутри вещества. Поскольку свободная энергия системы всегда стремится к минимуму, то поверхность вещества будет спонтанно сокращаться под действием сил поверхностного натяжения (см. рисунок 5.2).

Математически данное явление может быть описано с помощью свободной энергии Гельмгольца F (Davies, Rideal, 1963):

$$dF = -S \cdot dT - p \cdot dV + \gamma_s \cdot dA + \mu \cdot dn, \quad (5.5)$$

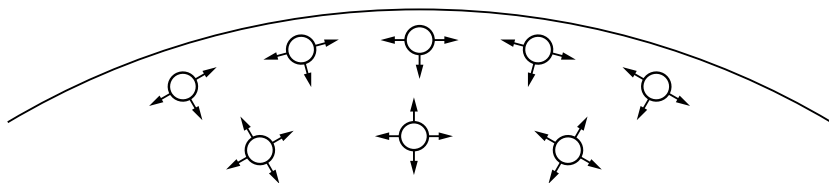


Рисунок 5.2: Силы, действующие на молекулы. (Davies, Rideal, 1963)

где γ_s — поверхностное натяжение; S — энтропия; T — абсолютная температура; p — давление; V — объем; A — площадь поверхности; μ — химический потенциал; n — число молекул.

Для постоянных T , V и n поверхностное натяжение γ_s равно:

$$\gamma_s = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,n}. \quad (5.6)$$

В этом случае произвольное сокращение площади поверхности ($-\partial A$) ведет к уменьшению F (производная ∂F отрицательна), если γ_s положительная величина.

Заменив в уравнении (5.6) полную свободную энергию F на удельную $F_s = F / A$, полученную делением на площадь поверхности, перепишем его как:

$$\gamma_s = F_s + A \cdot \left(\frac{\partial F_s}{\partial A} \right)_{T,V,n}. \quad (5.7)$$

Для однокомпонентного вещества F_s зависит только от расположения молекул на поверхности и не зависит от ее площади, поэтому $\partial F_s / \partial A = 0$ при $T, V = \text{constant}$. В этом случае уравнение (5.7) упрощается и имеет вид:

$$\gamma_s = F_s. \quad (5.8)$$

По аналогии для постоянных V и p получим:

$$\gamma_s = G_s, \quad (5.9)$$

где G_s — избыточная свободная энергия (энергия Гиббса) единицы площади поверхности. В действительности изменения переменных V и p при вариациях формы поверхности очень малы, поэтому F_s и G_s практически совпадают (Baehr, 1989). Таким образом, в рамках сделанных допущений

поверхностное натяжение γ_s , удельная свободная энергия F_s и энергия Гиббса единицы площади поверхности G_s равны между собой. В настоящей работе для обозначения (свободной) поверхностной энергии твердых веществ используется γ_s .

Определение величины поверхностной энергии твердых материалов производится измерением краевых углов капель жидкости, помещенных на их поверхность. В следующем разделе кратко изложен принцип расчета поверхностной энергии.

5.2 Расчет поверхностной энергии

В данной работе используются два расчетных метода. Для низкоэнергетических поверхностей (полученных путем ионной имплантации, распылением, карбонитрацией, окисдированием и другими способами нанесения покрытий) применялся метод Owens, Wendt, Rabel и Kaelble (Owens, Wendt, 1969; Rabel, 1971). Для необработанных, электрополированных и декапированных пластин с высокоэнергетическими поверхностями — метод Schultz (Schultz и соавт., 1977).

5.2.1 Метод Owens, Wendt, Rabel и Kaebelle

Согласно Owens, Wendt, Rabel и Kaelble поверхностное натяжение каждой фазы (твердой s_v и жидкой l_v) можно разделить на полярную (p) и дисперсионную (d) составляющие:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sv}^d + \gamma_{sv}^p, \quad (5.10)$$

$$\gamma_{lv} = \gamma_{lv}^d + \gamma_{lv}^p. \quad (5.11)$$

Поверхностное натяжение на границе жидкой и твердой фаз описывается следующим выражением:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv}^{LW} + \gamma_{lv}^{LW} - 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_{sv}^d \cdot \gamma_{lv}^d} + \sqrt{\gamma_{sv}^p \cdot \gamma_{lv}^p} \right). \quad (5.12)$$

Используя (5.10) — (5.12), величину краевого угла $\cos \theta$ можно найти из уравнения сохранения межфазной энергии (5.1):

$$\cos \theta = f(\gamma_{sv}, \gamma_{sv}^d, \gamma_{lv}, \gamma_{lv}^d). \quad (5.13)$$