

编者按:

近一段时间, 功率超声应用方面的来稿较多, 我们在本期集中刊登了其中的部分文章.

## 超声波防除积垢节能技术及设备开发 \*

丘泰球 胡爱军 姚成灿 刘石生 刘晓艳

(华南理工大学轻工研究所 广州 510641)

2001年6月18日收到

**摘要** 传热设备的积垢问题一直是人们急于解决的的一大难题, 不仅影响热能利用和生产正常运转, 而且会降低产品质量, 增加生产成本。通过机理研究、室内试验和工厂试验, 揭示了超声波防除积垢的机理, 筛选出最佳的声场参数, 研制出一种新型的超声波防除积垢设备。室内试验和工厂试验结果表明, 超声波技术不但可以防止新垢的产生, 而且可以有效地除去已有积垢, 显著地提高蒸发系统传热系数和生产能力, 可停止使用化学清洗剂, 从而延长传热设备使用寿命, 避免污染环境。该技术有可能广泛地应用于制糖工业、化肥工业、制浆造纸工业等诸多领域。

**关键词** 超声波, 防除积垢, 传热设备, 超声设备

### A technique of energy saving in scale control by ultrasonic wave and development of relevant ultrasonic equipment

QIU Taiqiu HU Aijun YAO Chengcan LIU Shisheng LIU Xiaoyan

(Research Institute of Light Industry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

**Abstract** Scale deposition on the heat transfer equipment (THE) is a difficulty problem, it affects not only the utilization of thermal energy and normal run of production, but also the quality of product and production cost. After studying the mechanism, doing lab experiments and factory-scale experiments of scale control by ultrasonic wave, the mechanism was revealed and ultrasonic parameters were optimized. In addition, a new type of ultrasonic equipment was developed, which could remove scale significantly, as shown in the results of experiments done in a lab and a factory. The experiments also indicated that this technique could prohibit the formation of new scale besides removing old scale, and improve heat transfer coefficients and production capacity. Furthermore, with this technique, chemical detergents were not necessary to remove scale so that the HTE could be used for a longer time without chemical contamination to environment. This new technique of scale control by ultrasonic wave might be applied in many fields such as sugar industry, fertilizer and paper-making industry .

\* 广东省重点科技项目 (99M02002G); 广东省自然科学基金资助项目 (980534)

**Key words** Ultrasonic wave, Scale control, Heat transfer equipment, Ultrasonic equipment

## 1 引言

化工传热设备的积垢是一种导热能力很低的物质,是构成传热的主要阻力之一。例如,铜的导热系数为  $393\text{W}/\text{m}^{\circ}\text{C}$ , 钢管为  $46.5\text{W}/\text{m}^{\circ}\text{C}$ , 而积垢的平均导热系数为  $0.93\text{W}/\text{m}^{\circ}\text{C}$ , 相差几十倍甚至上百倍。

由于积垢的传热效能差,在国民生产上带来不必要的巨大开支。它不仅影响热能的有效利用和生产设备的正常运转,而且会增加生产成本。长期以来,化工生产中普遍采用化学与机械相结合的防除积垢措施,此法对设备腐蚀性强,且消耗高,劳动强度大,辅助时间长,操作麻烦,污染介质与环境。后来采用高压喷射清除积垢,也只是治标不治本,仍存在劳动强度大、对设备磨损等弊病。因此,化工传热设备积垢的防除是人们急于解决的难题。

1992年我们受国家自然科学基金资助开始研究超声波防除积垢机理,1998/1999年受广东省自然科学基金与企业的联合资助,1999年11月列入广东省重点科技攻关项目。2001年3月项目顺利完成并通过了成果鉴定,申请了专利。本文将试验情况进行综述。

## 2 机理研究

超声波防垢早在70年代在水垢上有人进行过研究,随着电子工业的发展,90年代以来,国内外学者对超声波防除积垢的应用研究已深入扩展到油田、糖厂、化工厂等。但这些研究还只是停留在防垢效果方面,至于有关超声波防除积垢的机理还未见有文献详细报道。

溶液中积垢的形成遵循物质结晶的一般规律,因此,研究超声波防止积垢形成的机理主要从超声波对溶液结晶过程的影响着手。至于

传热设备加热面上积垢过程的机理,前人提出了一些不同的模型, Kem 和 Seaton 提出的沉积-脱除模型具有普遍意义。该模型认为,积垢是由沉积和脱除两种机制共同作用的结果,所以要讨论超声波防除积垢的机理也应从降低积垢沉积速率和提高积垢脱除速率这二方面去考虑。本研究以积垢中常见的典型成分——碳酸钙为研究对象,研究了超声波对  $\text{CaCO}_3$  积垢过程的影响及其作用机理。

### 2.1 实验装置

实验装置如图1所示。该装置由反应-溶解、激光测试、电导测试、恒温及搅拌系统等5部分组成。

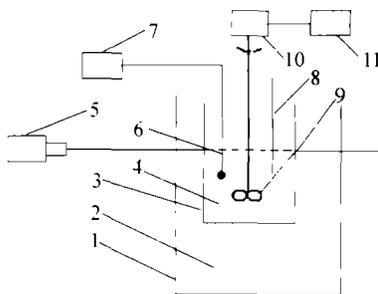


图1 成核诱导期测定装置图

- |           |            |         |
|-----------|------------|---------|
| 1. 超级恒温水槽 | 2. 水       | 3. 反应容器 |
| 4. 反应溶液   | 5. 氦氖激光发射器 | 6. 铂黑电极 |
| 7. 电导率仪   | 8. 温度计     | 9. 搅拌器  |
| 10. 电机    | 11. 多功能调速器 |         |

当反应容器内均为透明溶液时,氦氖激光能完全透射过去,观察不到光线。如果反应溶液内有细小固体颗粒生成,氦氖激光就会发生散射,使光路显现且不断变粗,这时即可判断有晶核生成。从反应溶液混合到初始晶核生成这段时间就是成核诱导期。

### 2.2 实验方法

配制六种不同过饱和度的  $\text{CaCl}_2$  溶液和  $\text{NaCO}_3/\text{NaHCO}_3$  溶液,如表1所示。

分别取表1所述6种溶液各100mL,混

合后分别用超声波处理 0、5、10、15min，测定各种情况下的成核诱导期  $t_{ind}$ 。

### 2.3 结果与讨论

本实验测得不同超声波作用时间条件下，不同饱和系数溶液中  $\text{CaCO}_3$  晶体的成核诱导期，结果如表 2 所示。

从表 1 和表 2 可以看出，其它条件不变时，溶液中钙离子浓度  $T_{Ca}$  或过饱和系数越大，成核诱导期持续的时间越短。在所选择的试验条件范围内， $T_{Ca}$  或过饱和系数一定时，同一超声参数下，超声波作用时间越长，则成

核诱导期就越短。

表 1 钙离子总浓度  $T_{Ca}$ 、过饱和系数  $S$  和相对过饱和度  $\alpha$

溶液编号	$T_{Ca}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$S$	$\alpha$
1	$2.50 \times 10^{-4}$	3.35	2.35
2	$3.00 \times 10^{-4}$	3.67	2.67
3	$3.50 \times 10^{-4}$	3.96	2.96
4	$4.00 \times 10^{-4}$	4.24	3.24
5	$4.50 \times 10^{-4}$	4.49	3.49
6	$5.00 \times 10^{-4}$	4.73	3.73

注： $\text{CO}_3^{2-}$  的浓度保持  $2.83 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  不变。

表 2  $\text{CaCO}_3$  晶体的成核诱导期 (s)

溶液编号	1	2	3	4	5	6
I 无超声作用	693.0	359.4	247.9	178.9	130.2	95.3
II 超声作用 ( 5min )	452.1	254.7	171.9	108.9	86.2	72.1
III 超声作用 ( 10min )	376.8	206.6	140.2	96.7	74.8	58.4
IV 超声作用 ( 15min )	327.4	181.3	122.2	85.6	63.9	54.6

下面再从超声波对积垢沉积速率和脱除速率这二方面进一步讨论。

#### 2.3.1 超声波对积垢沉积速率的影响

无超声作用时，溶液中的水大都以缔合状态存在，即除了简单的水分子  $\text{H}_2\text{O}$  外，同时还含有比较复杂的分子聚集体。缔合水分子与聚合物分子相似，结构庞大，组织复杂，可以看成是一种具有很多空穴的三维网络，与游离的水处在平衡状态之中，它们紧紧缠绕在一起，包含在网络之中的成垢物质离子（如  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  等）的相对运动受到限制。蒸发过程中水的缔合程度降低，成垢物质离子不断地被释放出来，互相结合生成晶体并沉积在加热管的壁面上形成积垢。

如果溶液在蒸发前经过超声波处理，借助能量转换使水分进入振动激发态，从而破坏缔合水与游离水的平衡，促使水分子缔合体中的氢键断裂和三维网络的破裂，一方面网络中的正负离子被释放出来，离子间相对运动的速度得到加快，另一方面超声振动能量也能使  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  分子的内氢键断裂成  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$ ，这就使  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  间的接触机会

增多。这两个方面的作用诱发了溶液主体中的大量亚微观粒子活性中心形成晶核，加快了成核速度和结晶速度。也就是说，通过超声波的作用，改变了溶液主体的物理化学性质，缩短了成垢物质的成核诱导期，刺激了微小晶核的生成。新生成的这些微小晶核，由于体积小、质量轻、比表面积大，悬浮于溶液中，生成比壁面大得多的界面，有很强的争夺水中离子的能力，能抑制离子在壁面处的成核和长大，让既定结构的晶粒长大，因此减少了粘附于换热面上成垢离子的数量。这样就减小了积垢的沉积速率。

#### 2.3.2 超声波对积垢脱除速率的影响

超声波在溶液中通过空化作用可以使水分子裂解为  $\text{H}^\circ$  自由基和  $\text{HO}^\circ$  自由基，甚至  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  等。而  $\text{OH}^-$  与成垢物质离子可形成如  $\text{CaOH}^+$ 、 $\text{MgOH}^+$  等配合物，可以增加水的溶解能力，使其溶垢能力相对提高。水裂解产生的活性  $\text{H}^\circ$  自由基的寿命比较长，它进入管道后产生还原作用，可以使生成的积垢剥落下来。

另外，在空化泡消失时会产生很大冲击

力, 当传热设备表面受到这个压力冲击时, 粘附在其表面的污物容易被剥落。

可见, 超声波不仅可以降低积垢的沉积速率, 而且能够有效地强化积垢的脱除过程, 提高脱除速率, 从而达到溶垢除垢的目的。

### 3 防除积垢室内试验

室内试验仍以碳酸钙积垢为研究对象, 采用间歇操作方式。

#### 3.1 实验装置

实验装置由超声波作用设备和真空蒸发装置组成。超声波作用设备采用清洗槽式(如图2所示), 把平底反应容器直接放入槽中, 超声波穿过反应容器底壁之后, 仍可在反应液体中引发空化。超声波功率0-250W(功率可调)。

#### 3.2 实验方法

##### 3.2.1 CaCO<sub>3</sub> 积垢速率的测定:

配制 0.005M CaCl<sub>2</sub> 溶液和 0.010M NaHCO<sub>3</sub> 溶液, 经不同频率、功率超声波作用一定时间, 在室内真空蒸发装置上进行蒸发, 记录蒸发时间。停止蒸发后, 取下小铜管用清水漂洗、烘干并称重, 用下式计算 CaCO<sub>3</sub> 积垢速率  $\phi$ 。

$$\phi = \frac{(w_t - w_0)}{St}$$

其中,  $\phi$  是 CaCO<sub>3</sub> 积垢速率 (g·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>),  $w_0$  是蒸发前小铜管质量 (g),  $w_t$  是蒸发  $t$  小时后小铜管质量 (g),  $S$  是小铜管内表面积 (m<sup>2</sup>);  $t$  是蒸发时间 (h)。

##### 3.2.2 超声波防除积垢的计算:

超声波的防垢效果用防垢率表示, 防垢率用下式计算:

$$\psi(\%) = (\phi_0 - \phi_u) \times 100 / \phi_0$$

其中,  $\psi$  是超声波防垢率 (%),  $\phi_0$  是无超声作

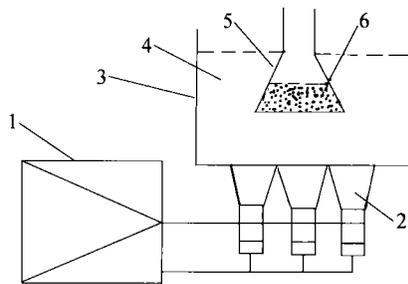


图2 清洗槽式超声波作用设备

1. 超声波发生器 2. 超声波换能器 3. 清洗槽  
4. 水 5. 反应容器 6. 被处理溶液

用的积垢速率 (g·m<sup>2</sup>·h<sup>-1</sup>),  $\phi_u$  是经超声作用后的积垢速率 (g·m<sup>2</sup>·h<sup>-1</sup>)。

### 3.3 结果与讨论

#### (1) 超声波防垢效果的显著性试验

在自来水中加入少量 CaCl<sub>2</sub>, 增加其硬度。取两只洁净的烧杯, 分别装入含有 CaCl<sub>2</sub> 的自来水半杯, 其中一只烧杯经超声波作用 10min。然后把两只烧杯同时加热, 发现经过超声波作用的水中析出的沉淀呈絮状聚集在杯底, 烧杯壁保持透明; 而没有经超声波作用的烧杯壁上附着有硬质水垢, 杯壁变暗不透明, 用稀盐酸清洗发现有小气泡逸出, 烧杯壁恢复透明。说明超声波对于防止积垢的生成有一定的作用。

取 0.005M CaCl<sub>2</sub> 溶液和 0.010M NaHCO<sub>3</sub> 溶液各 1000mL, 经超声波作用 5min 后, 混合后进行真空蒸发, 测定 CaCO<sub>3</sub> 积垢速率。再取相同溶液, 不经超声波作用直接进行真空蒸发, 也测定 CaCO<sub>3</sub> 积垢速率。重复 7 次, 结果见表 3。

对表 3 的数据进行统计分析。由测定值计算两组积垢速率的平均值和方差分别为:

$$\bar{\phi}_0 = 0.6071, \quad s_0^2 = 4.9348 \times 10^{-5};$$

$$\bar{\phi}_u = 0.5644, \quad s_u^2 = 4.7889 \times 10^{-5}.$$

表 3 CaCO<sub>3</sub> 积垢速率 (g·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>)

实验次数	1	2	3	4	5	6	7
$\phi_0$	0.6108	0.6045	0.5972	0.6164	0.6079	0.6132	0.5998
$\phi_u$	0.5654	0.5721	0.5533	0.5692	0.5628	0.5579	0.5704

(未完待续)