

# ПРОБЛЕМЫ НАКИПЕОБРАЗОВАНИЯ И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ

С. П. Высоцкий д.т.н., профессор; Д. В. Мачикина

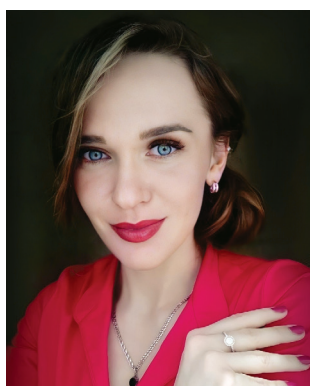
ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка

**Аннотация.** В статье рассматривается актуальная проблема загрязнения поверхностей нагрева низкотемпературными отложениями. Изучено влияние пересыщения по содержанию в воде карбоната кальция, содержания углекислого газа, индукционного периода кристаллизации и содержания магния на степень отложения различных полиморфных образований кальцита, арагонита и ватерита. Проанализированы факторы, оказывающие существенное влияние на интенсивность процессов загрязнения поверхностей нагрева в условиях теплопередачи. Проанализированы экономические издержки в результате загрязнения поверхностей нагрева. Изучена возможность предотвращения накипеобразования путём воздействия на отдельные стадии процесса.

**Ключевые слова:** накипь, пересыщение, кристаллизация, индукционный период, карбонатный индекс, кальцит.



**Высоцкий  
Сергей Павлович**



**Мачикина  
Дарья Владимировна**

## ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Образование накипи во многих отраслях промышленности создаёт существенные экономические проблемы. Это связано с увеличением термического сопротивления слоя отложений и, соответственно, затрат энергоносителей на подвод тепла в подогревателях или ухудшением отвода тепла и ухудшением вакуума, например, в конденсаторах турбин энергетического оборудования.

Кроме этого, в результате уменьшения сечения прохода воды увеличивается расход энергии на перекачку воды. Также существует опасность увеличения интенсивности коррозионных процессов в результате образования пар дифференциальной аэрации [1,2].

## ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение зависимости увеличения энергорасхода от толщины накипи на стенках водогрейного оборудования и трубопроводов, анализ факторов, влияющих на процесс образования накипи.

## ИЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВНОГО МАТЕРИАЛА

Основной причиной потерь тепла является увеличение термического сопротивления отложений. В таблице 1 приведены показатели термического сопротивления основных накипеобразующих примесей.

Таблица 1.

Термическая проводимость некоторых отложений

Тип отложений	Термическая проводимость, Вт/м×К
Окись алюминия, глинозём	0,42
Слой биологических отложений	0,60
Графит	1,60
Сульфат кальция	0,74
Карбонат кальция	2,19
Карбонат магния	0,43
Окись титана	8,00
Пластичная глина, минеральный воск	0,24

Оценочные затраты в долларовом эквиваленте и доля затрат от валового внутреннего продукта (ВВП) приведены в таблице 2. Затраты существенно отличаются, однако, доля затрат от ВВП имеет близкие значения.

По результатам исследования на одной из котельных г. Макеевки и оценены затраты на топливо в зависимости от толщины отложений (таблица 3).

Таблица 2.

Оценочные ежегодные затраты разных стран в результате загрязнений поверхностей теплообмена

Страна	Издержки в результате загрязнений поверхности, млн. дол.	Доля затрат от ВВП, %
США	14175	0,25
Япония	10000	0,25
СК	2500	0,25
ФРГ	4875	0,25
Франция	2400	0,25
Австралия	463	0,15
Новая Зеландия	64,5	0,15

Таблица 3.

Затраты на топливо в зависимости от толщины отложений

Толщина отложений, мм	Увеличение энергозатрат, %	Увеличение энергозатрат на кВтч, руб/ч	Затраты по котельной, руб/ч	Затраты за год, млн руб/год
0,12	4	1,72	6864	29,65
0,34	12	1,85	7392	31,93
0,60	21,5	2,0	8019	34,64
1,70	61,8	2,67	10679	46,13

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что увеличение толщины накипи на каждые 0,1 мм приводит к увеличению энергозатрат на 3,33 %. При наличии отложений толщиной 0,60 мм расход топлива увеличивается в 1,2 раза. Такое увеличение расхода топлива незамедлительно приведёт к стремительному росту экологических издержек. В частности, к увеличению объёмов выбросов загрязняющих веществ в атмосферу.

Изучению факторов, оказывающих влияние на интенсивность процесса накипеобразования, посвящено большое количество научных работ [1,2,3]. Установлено, что наибольшее влияние на интенсификацию процесса накипеобразования оказывают следующие факторы: содержание в исходной воде катионов кальция, магния и гидрокарбонат ионов [3], концентрация двуокиси углерода и пресыщение раствора [4].

Основным фактором, влияющим на интенсивность образования отложений на теплопередающих поверхностях, является содержание в исходной воде катионов кальция и магния, а также содержание гидрокарбонат-ионов [3]. Но действие отдельных компонентов существенно зависит от внешних факторов среды и, соответственно, может проявляться по-разному. Например, энергия поверхности и степень её шероховатости, которые влияют на процессы адгезии, оказывают относительно малое влияние на процессы образования отложений.

В некоторых работах отмечается, что присадка небольших количеств карбоната кальция (в виде затравки или зародышей) уменьшает интенсивность образования отложений. Так, присадка карбоната кальция в количестве от 40,0 до 100,0 мг/дм<sup>3</sup>, при температуре 25°C уменьшает интенсивность накипеобразования. Для исследования применялись коммерческий карбонат кальция со средним размером частиц 5-100 мкм и коллоидные наночастицы силиката натрия со средним размером 21,0 нм в диапазоне скоростей потока от 0,43 до 1,5 м/с. При использовании силиката натрия не получено существенного изменения скорости образования отложений [4].

Самый осязаемый эффект для предотвращения отложений, кроме противонакипных присадок, оказывает наличие в исходной воде катионов магния в соотношении 5:1. При малой ионной силе раствора даже значительно меньшее содержание магния на уровне 0,8:1,0 (моль/моль) увеличивает индукционный период кристаллизации в 3 раза по сравнению с меньшим отношением концентраций 0,4:1,0 (моль/моль) [5].

При увеличении концентрации двуокиси углерода в растворе образуется больше гидрокарбонатов, что, как было сказано в [4], увеличивает карбонатный индекс и, соответственно, интенсивность накипеобразования. Уменьшение содержания в растворе диоксида углерода увеличивает интенсивность осаждения карбоната кальция. Количество диоксида углерода в воде пропорционально его парциальному давлению в газе над поверхностью воды [4]. На рисунке 3 показано влияние парциального давления диоксида углерода на величину pH воды, содержащей малое количество растворимых солей [6].

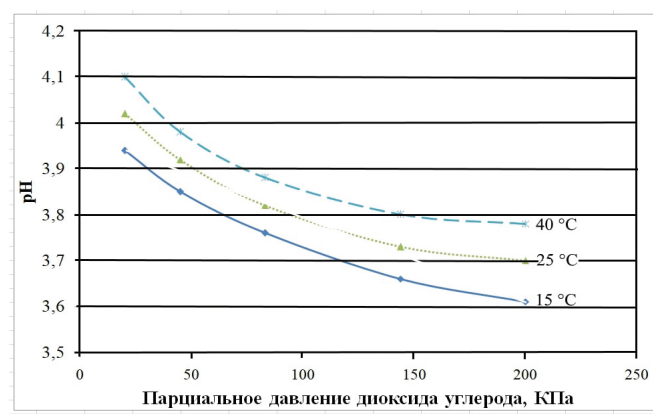
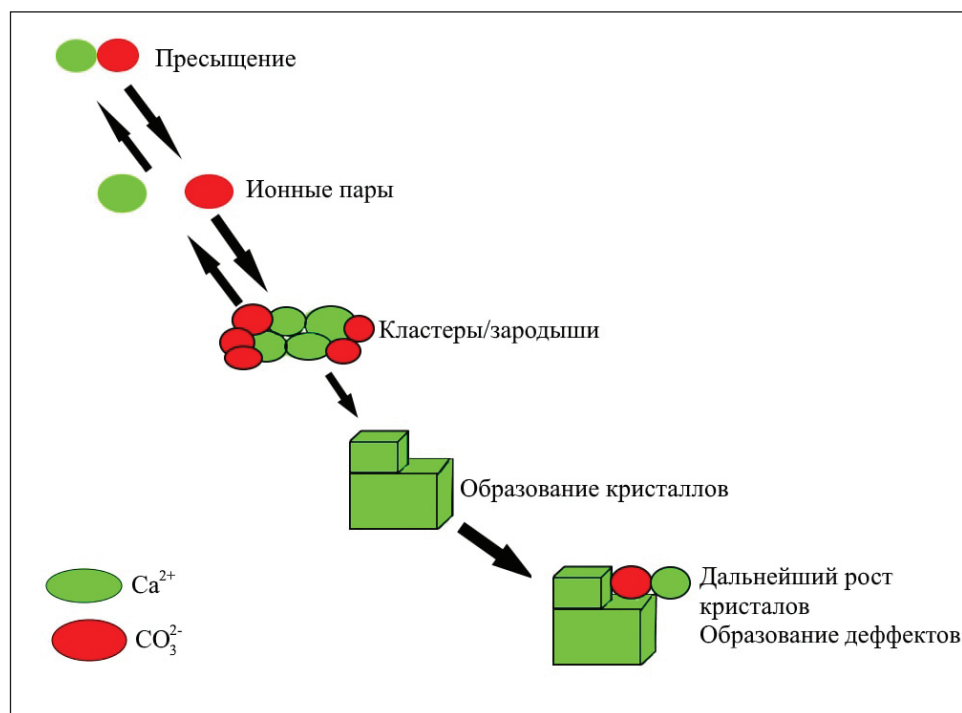


Рис. 1. Влияние парциального давления диоксида углерода на уровень pH воды

Как известно, выход раствора из состояния равновесия (пересыщение по карбонату кальция) приводит к кристаллизации указанного соединения.

Рис. 2. Гомогенное зародышеобразование



Для того чтобы произошла кристаллизация на стенках трубопроводов, собственно накипеобразование, требуется значительное отклонение от состояния равновесия.

При этом необходимо осуществление следующих процессов:

1. Зародышеобразование частичек карбоната кальция в растворе. Этот процесс происходит при степени пресыщения значительно больше 5,0.

2. Диффузия накипеобразующих ионов, молекул и небольших частичек к поверхности трубопровода.

3. Процессы на поверхности трубопроводов, включающие такие элементарные явления как адсорбция ионов и молекул на образовавшихся кристаллах карбоната кальция на поверхности трубопроводов и встраивание в железные структуры кристаллов. При этом любые из этих явлений могут коррелировать ход или скорость процесса накипеобразования.

4. Образование кластеров, зародышей или коллоидных частиц на поверхности можно характеризовать как один из процессов, контролирующих скорость накипеобразования.

Последовательность образования накипи можно представить следующей схемой (рис. 2):

Гомогенная кристаллизация имеет место при больших уровнях пресыщения. Изучение кинетики гомогенной кристаллизации часто затруднено, поскольку на её протекание влияют примеси.

Карбонат кальция образует 6 полиморфных соединений. Константы растворимости этих соединений представлены в таблице 3. Ряд исследователей изучали образование ватерита и его превращение. Они обнаружили, что растворимость ватерита при температуре 25°C значительно превышает растворимость кальцита и арагонита.

Однако при образовании накипи отсутствует осаждение ватерита и присутствует кальцит. Ватерит осаждается только при высокой степени пресыщения.

Таблица 3. Константа произведения растворимости различных полиморфных соединений карбоната кальция при температуре 25°C

Полиморфные соединения	КПР при 25°C	log (КПР)
Аморфный CaCO <sub>3</sub>	6.28	10<T<55°C 6.1987+0.00053369t +0.0001096t <sup>2</sup>
Гексагидрат	6.59	0<T<25°C 0.1598-2011.1/T
Моногидрокальцит	7.15	15<T<50°C 7.050+0.000159T <sup>2</sup>
Ватерит	7.913 ± 0.020	0<T<90°C -172.1295-0.077993 T +3074.688/T+71.595 log T
Арагонит	7.336 ± 0.020	0<T<90°C -171.9773-0.07793 T +2903.293/T+71.595 log T
Кальцит	8.480 ± 0.020	0<T<90°C -171.9065-0.077993 T +2839.319/T+71.595 log T

Температура и степень пресыщения являются движущей силой образования накипи. На рис. 3 представлен процесс образования накипи.

Активность химических компонентов в растворе зависит от химического потенциала, который определяется как свободная энергия Гиббса (ΔG), которая в системе изменяет количество молей или молекул реагирующих компонентов при постоянном давлении и температуре. Система стремится минимизировать свободную энергию Гиббса за счёт снижения химического потенциала. Соотношение между свободной энергией Гиббса и химической активностью выражается следующим уравнением:

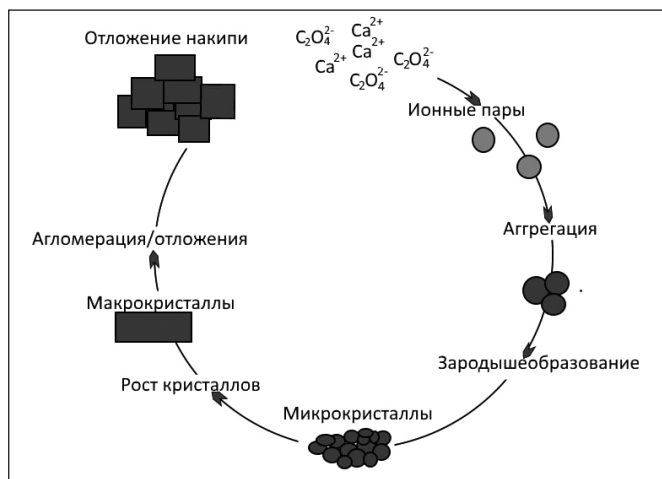


Рис. 3. Процесс образования накипи при гетерогенном накипеобразовании

$$\Delta G = -\frac{1}{2} RT \ln\left(\frac{ПА}{К_{\text{ПР}}}\right) \quad (1)$$

где,  $R$  – газовая постоянная в  $\text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$ ;  
 $T$  – температура в градусах Кельвина,  $\text{К}$ ;  
 $ПА$  – произведение активности ионов, вступающих в реакцию;  
 $К_{\text{ПР}}$  – константа произведения растворимости.

Как отмечено выше, движущей силой образования накипи является пересыщение. Раствор становится пересыщенным по данному компоненту при изменениях температуры, рН, давления или изменения концентрации ионов в растворе. Пересыщение происходит, когда концентрация растворенных анионов ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) и катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ) превышает предел их нормальной растворимости в растворе. Увеличение степени пересыщения приводит к тому, что система становится термодинамически неустойчивой, что вызывает выпадение осадка. Тенденция образования осадка определяется степенью пересыщения (СП) или индексом пересыщения (ИП):

$$СП = \frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{\text{ПР}}, \quad (2)$$

где,  $\text{Ca}^{2+}$  – концентрация катионов,  $\text{мг/дм}^3$ ;  
 $\text{CO}_3^{2-}$  – концентрация анионов,  $\text{мг/дм}^3$ ;  
 $\text{ПР}$  – произведение растворимости.

Активность, основанная на степени пересыщения, для ионных компонентов по теории кристаллизации определяется по формуле:

$$АСП = \left(\frac{ПА}{\text{ПР}}\right)^{\frac{1}{n}}, \quad (3)$$

где,  $ПА$  – произведение активности ионов общего количества катионов и анионов, которые диссоциируют в растворе;  
 $\text{ПР}$  – активность, основанная на произведении растворимости соли.

Соответственно, для карбоната кальция степень пересыщения определяется по формуле:

$$СП = \frac{\sqrt{(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}}{\text{ПР}(\text{CaCO}_3)}, \quad (4)$$

Индекс пересыщения определяется по формуле:

$$АСП = \log\left(\frac{ПА}{\text{ПР}}\right), \quad (5)$$

Из термодинамических соображений процесс образования накипи имеет место при соблюдении следующих условий:

1.  $СП < 1$  – раствор ненасыщен и образование накипи термодинамически невозможно;
2.  $СП = 1$  – раствор находится в равновесии и образование накипи и скорость её растворения одинаковы;
3.  $СП > 1$  – раствор пересыщен и существует большая тенденция образования накипи.

Индукционный период. Индукционный переход характеризует время между образованием пересыщения и образованием стабильных зародышей для осаждения. Для осаждения соли индукционный период зависит от природы и степени пересыщения раствора, степени перемешивания, вязкости раствора и присутствия примесей.

Согласно Оствальду, измеренный индукционный период больше оценочного, поскольку измеренные зародыши должны быть обнаружены экспериментально. Индукционный период определяется из уравнения:

$$\tau_{\text{инд.}} = \tau_{\text{СС}} + \tau_3, \quad (6)$$

где,  $\tau_{\text{СС}}$  – время достижения зародышей стабильного состояния;  
 $\tau_3$  – время их обнаружения.

Для обнаружения начала образования накипи может быть использовано изменение рН, поскольку:



Оствальд и другие авторы использовали измерение рН как основу для определения индукционного периода  $\text{CaCO}_3$ , предполагая, что  $\tau_{\text{инд.}}$  обратно пропорционален скорости зародышеобразования:

$$\tau_{\text{инд.}} = \alpha \chi^{-1}, \quad (8)$$

где,  $\alpha \chi^{-1}$  – скорость зародышеобразования, с.

Однако, для гомогенного зародышеобразования, зависимость времени индукции от степени пересыщения определяется по уравнению:

$$\log(\tau_{\text{инд}} \alpha) = \left[ \frac{\gamma^3}{T^3 (\log СП)^2} \right], \quad (9)$$

Упрощая уравнение (9) и вводя коэффициент пропорциональности «А», взаимозависимость между  $(\log \tau_{\text{инд.}})$  и  $(\log СП)^2$  после использования классической теории зародышеобразования, получаем уравнение:

$$\text{Log}(\tau_{\text{инд}}) = \left[ A + \frac{B}{T^3 \log(СП)^2} \right], \quad (10)$$

$$B = \frac{\beta \times \gamma \times V_m^2 \times N_A \times A \times f(o)}{(1.3 \times R)^3}, \quad (11)$$

где,  $\gamma$  – межповерхностная энергия ( $\text{mj}/\text{m}^2$ );  
 $V_m$  – соответствует объёму кристаллов ( $6,132 \times 10^{-23}$  для кальцита);  
 $T$  – температура, К;  
 $СП$  – степень пересыщения;  
 $\tau_{ind.}$  – индукционный период, с;  
 $A$  – эмпирическая постоянная (безразмерная);  
 $N_A$  – число Авогадро ( $\text{моль}^{-1}$ );  
 $f(o)$  – поправка, учитывающая тип зародышеобразования;  
 $\beta$  – геометрическая поправка для сферического типа кристаллов ( $10\pi/3$ ).

В некоторых источниках показана линейная зависимость  $\log t$  инд.  $\log(СП)^2$ , хотя большинство процессов гомогенного зародышеобразования в статических системах в реальности установлено, что в текущих условиях может происходить гетерогенное зародышеобразование [6].

Таким образом, зная начало образования накипи (индикатором может быть использовано изменение рН), стадии процесса гетерогенного накипеобразования и факторы, оказывающие существенное влияние на пресыщение, можно предположить целесообразность воздействия на отдельные стадии процесса гетерогенного зародышеобразования. Однако, изучение возможности применения данной теории для гомогенной кристаллизации нецелесообразно, т.к. изучение кинетики гомогенной кристаллизации часто затруднено, поскольку на её протекание влияют примеси.

## ВЫВОДЫ

1. Увеличение толщины накипи на стенках водогрейного оборудования и трубопроводов на каждые 0,1 мм приводит к увеличению энергозатрат на 3,33 % относительно аналогичного оборудования, не имеющего слоя накипи. При наличии отложений толщиной 0,60 мм расход топлива увеличивается в 1,2 раза. Такое увеличение расхода топлива незамедлительно приведёт к стремительному росту экологических издержек. В частности, к увеличению объёмов выбросов загрязняющих веществ в атмосферу.

2. Основным компонентом в отложениях, несмотря на многие степени метаморфоз, является кальцит.

Проанализированы оценочные ежегодные затраты разных стран в результате загрязнений поверхностей теплообмена. По результатам анализа установлено, что затраты составляют от 14 175 млн. дол. до 64,5 млн. дол. Затраты существенно отличаются, однако, доля затрат от ВВП имеет близкие значения.

3. Выявлены факторы, способные снижать интенсивность образования низкотемпературных отложений на стенках водогрейного оборудования и трубопроводов, а именно: наличие в исходной воде катионов магния в соотношении 5:1, изменение концентрации диоксида углерода, присадка карбоната кальция.

4. Выявлено, что присадка карбоната кальция в количестве от 40,0 до 100,0  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , при температуре 25°C уменьшает интенсивность накипеобразования. Для исследования применялись коммерческий карбонат кальция со средним размером частиц 5-100 мкм и коллоидные наночастицы силиката натрия со средним размером 21,0 нм в диапазоне скоростей потока от 0,43 до 1,5 м/с. При использовании силиката натрия не получено существенного изменения скорости образования отложений.

5. Установлено, что зная кинетику гетерогенного зародышеобразования, возможно воздействовать на отдельные стадии процесса накипеобразования.

## Список литературы

1. *Высоцкий, С. П. Перспективы использования энергоносителей для производства тепловой и электрической энергии/С. П. Высоцкий, А. В. Кондрыкинская//Вестник Луганского университета им. В. Даля – 2019. – №10 (28) – с.194-201*
2. *Кройт, Т. Р. Наука о коллоидах. Необратимые системы/Том I / Изд. Инстр. Литр. М, 1995 – с. 539.*
3. *Высоцкий, С. П. Очистка, кондиционирование и использование вод повышенной минерализации/С. П. Высоцкий, С. Е. Гулько // Донецк «Капитан» – 2014 – 316 с.*
4. *Assesing the effect of  $Mg^{2+} + CaCO_3$  scale formation – bulk precipitation and surface deposition /PDF// February 2005. Journal of crystal Growts 275 (1-2).*
5. *Water Handbook Chapter 02. Environmental considerations – Precipitation Softening /2021 – p. 17.*
6. *Sheppard T. Powell Water Conditioning for Industry/McGrow– Hill Book Company– Inc New York, Toronto, London, Tokyo, p. 548.*