

УДК 546.41:226.04

*Третьяков О.В., канд. техн. наук, доц., УЦЗУ***ВИЗНАЧЕННЯ РОЗМІРУ ПЕРВИННОГО ЗАРОДКУ ТВЕРДОЇ ФАЗИ
ДЛЯ УНИКНЕННЯ ТЕХНОГЕННИХ АВАРІЙ ТЕПЛООБМІННОГО
ОБЛАДНАННЯ**

(представлено д-ром техн. наук Туркіним І.Б.)

Запропоновано підхід для оцінки розміру первинного зародку твердої фази при гомогенній кристалізації з розчинів та кількості молекул у поверхневому шарі міжфазної границі, перебільшення якої приводить до початку утворення часток твердої фази, які обумовлюють локальний перегрів теплообмінної поверхні. Результати експериментальних досліджень гомогенної кристалізації іонних кристалів повністю підтверджують правомірність такого підходу.

Постановка проблеми. Надійність і ефективність експлуатації різноманітних установок, які генерують теплову або електричну енергію, багато як залежать від утворення відкладень важкорозчинних сполук (солей жорсткості) на теплопередаючих поверхнях теплопередаючого обладнання. Саме поява таких відкладень на теплопередаючих поверхнях котлів теплових електростанцій та оболонках тепловиділяючих елементів реакторів атомних енергетичних установок стають головною причиною виникнення аварійних ситуацій на цих об'єктах, наслідки яких можуть бути дуже важкими. Утворення твердої фази таких сполук на поверхні відбувається за рахунок присутності у теплоносії відповідних іонів та при утворенні ними конгломератів необхідного мінімального розміру (зародків). Тому саме процес утворення первинного зародку часток важкорозчинних сполук є безумовно процесом, який визначає наближення до аварійних умов експлуатації обладнання. Знання закономірностей, за якими відбувається ця відповідальна стадія утворення первинного зародку твердої фази, край необхідні для створення можливості управління процесом утворення відкладень на теплопередаючих поверхнях та уникнення техногенних аварій.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Розмір зародку кристалу, який виникає в об'ємі рідкої фази при гомогенних процесах утворення, і граничне пересичення розчину, при перебільшенні якого стає можливим його утворення, уявляє до цього часу

Третьяков О.В.

значний теоретичний інтерес і має дуже велике практичне значення. З одного боку, деякі автори розглядають такі системи як ультрадисперсні, до яких тим чи іншим засобом введена надмірна енергія у кількості спільномірній з внутрішньою енергією рівноважного середовища [1, 2]. Висновок про неможливість утворення ультрадисперсних систем з наслідками фази при гомогенній кристалізації витікає з аналізу рівняння Оствальда – Фройндліха

$$\Delta(\ln x_1^{(\beta)})_{T,P^{(\beta)}} = \frac{2\sigma V^{(\alpha)}}{rRT}, \quad (1)$$

де $x_1^{(\beta)}$ – мольна частка у розчині речовини, що кристалізується;

σ – поверхневий натяг речовини, що кристалізується;

$V^{(\alpha)}$ – мольний об'єм речовини, що кристалізується, у твердій фазі;

r – розмір рівноважного зародку твердої фази;

$P^{(\beta)}$ – тиск у рідкій фазі;

R – універсальна газова стала;

T – температура.

Тому рівняння (1) не може бути використано для прогнозування утворення відкладень на теплопередаючих поверхнях технологічного обладнання в експлуатаційних умовах.

Постановка завдання та його вирішення. Питанню утворення зародків твердої фази у рідкому середовищі при кінцевих значеннях пересичення розчину по компоненту, що кристалізується слід приділити особливу увагу, тому що саме з цього процесу починається утворення неусталених умов експлуатації теплообмінного обладнання.

Уявимо собі весь об'єм розчину як сукупність великої кількості малих локальних об'ємів або макроосередків, у кожному з яких можливо утворення одного центру кристалізації. Приймаючи на увагу, що процес нуклеації має випадковий, флуктуаційний характер [3], утворення усталеного зародку твердої фази можливо лише у результаті випадкової флуктуації енергії макроосередку з рівнем, який перебільшує величину енергетичного бар'єру фазового переходу.

Так як утворення центру кристалізації у макроосередку можна уявити як такий, що протікає дискретно, колективно і, крім того, незалежно від інших макроосередків, то кожний з них можна рахувати закритою системою [4].

Якщо розглядати процес зародження кристалів на базі положень термодинаміки і теорії флуктуацій, можна рахувати, що макроосередок при утворенні зародку проходить три послідовних становища:

1. Початкове становище: у макроосередках міститься пересичений розчин речовини, яка кристалізується K .

2. Проміжне становище: у макроосередку відбулася критична флуктуація енергії, яку будемо розглядати як надшвидку колективну реакцію активації визначеної частки молекул K за схемою $K \leftrightarrow K'$. Будемо вважати, що тільки молекули K' володіють запасом енергії, достатнім для подолання енергетичного бар'єру та утворення критичного зародку.

3. Кінцеве становище: уся сукупність активованих молекул K' утворює усталений зародок K_T .

Дискретність описаного процесу $K \leftrightarrow K' \rightarrow K_T$ визначається стрибкоподібним характером переходу макроосередку з одного стану до іншого. Перехід $K' \rightarrow K_T$ відбувається зі зменшенням вільної енергії, яка витрачається на утворення поверхні розподілу фаз.

Як показали результати проведених автором теоретичних і експериментальних досліджень [5, 6], в області малих пересичень (від граничного до критичного пересичень) залежність розміру рівноважного зародку твердої фази від пересичення розчину підпорядковується зовсім іншому рівнянню, в якому враховано вплив поверхневого натягу на розмір зародку і поверхневі явища

$$\Delta \ln(x_1^{(\beta)})_{T,P^{(\beta)}} = \frac{4\pi\sigma_\infty}{RTm^{(\sigma)}} \left[\frac{1}{2}(r - r_0)^2 + \ln\left(\frac{r + r_0}{2r_0}\right) \right], \quad (2)$$

де σ_∞ - поверхневий натяг плоскої поверхні;

r_0 - розмір первинного зародку твердої фази;

$m^{(\sigma)}$ - кількість молей речовини, що кристалізується у поверхневому шарі зародку.

Для оцінки найменшої кількості молекул, які повинні знаходитися у поверхневому шарі для того, щоб відбулася необхідна флуктуація, яка б призвела до утворення первинного зародку нової фази з усіма ознаками твердої фази, звернемось до аналізу рівнянь (2) і Оствальда - Фройндліха (1). Приймаючи до уваги, що точка перетину обох кривих відповідає критичному значенню пересичення розчину, і, користуючись прийомом виміру радіусу рів-

новажного зародку у одиницях r_0 ($r = y \cdot r_0$, да y будь-яке ціле число від 1), як це зроблено в [7], у точці перетину кривих будемо мати

$$m^{(\sigma)} = \frac{2\pi r_0^3}{V^{(\alpha)}} (y+1) \left[\frac{1}{2} (y-1)^2 + \ln \left(\frac{y+1}{2} \right) \right]. \quad (3)$$

Таким чином, умови перетину кривих залежностей (1) і (2) дають змогу оцінити кількість молекул кристалізуючихся солей у поверхневому шарі у залежності від розміру рівноважного зародку твердої фази. Як і очікувалось, ця величина ніяк не залежить від поверхневого натягу речовини, що кристалізується.

Отримані значення $m^{(\sigma)}$ в залежності від розміру рівноважного зародку твердої фази усіх досліджених систем дозволяють провести інтерполяцію на значення $y = 1$, тобто знайти значення кількості молекул кристалізуючоїся речовини у поверхневому шарі на момент виникнення первинного зародку. Тим більше, що в усіх трьох випадках залежність логарифму $m^{(\sigma)}$ від логарифму y має лінійний характер (рис. 1) і описується відповідними співвідношеннями:

- для двуводного кристалогідрату сульфату кальцію

$$\lg m^{(\sigma)} = 2,87 \lg y - 20,19, \quad (4)$$

- для сульфату барію

$$\lg m^{(\sigma)} = 2,36 \lg y - 20,19, \quad (5)$$

- для оксалату барію

$$\lg m^{(\sigma)} = 3,52 \lg y - 20,19. \quad (6)$$

Звертає на себе увагу той факт, що для всіх трьох досліджених систем інтерполяція значення логарифму $m^{(\sigma)}$ на значення $y = 1$ приводить до однієї і той же величини – $\lg m^{(\sigma)} = -20,19$, яке відповідає кількості молекул солі у поверхневому шарі $6,5 \cdot 10^{21}$ молей, або приблизно 108 молекул, тобто 216 іонів обох знаків (по 108 іонів кожного знаку). Ці результати повністю співпадають з

теоретичними і експериментальними результатами отриманими раніше для іонних кристалів [8, 9]

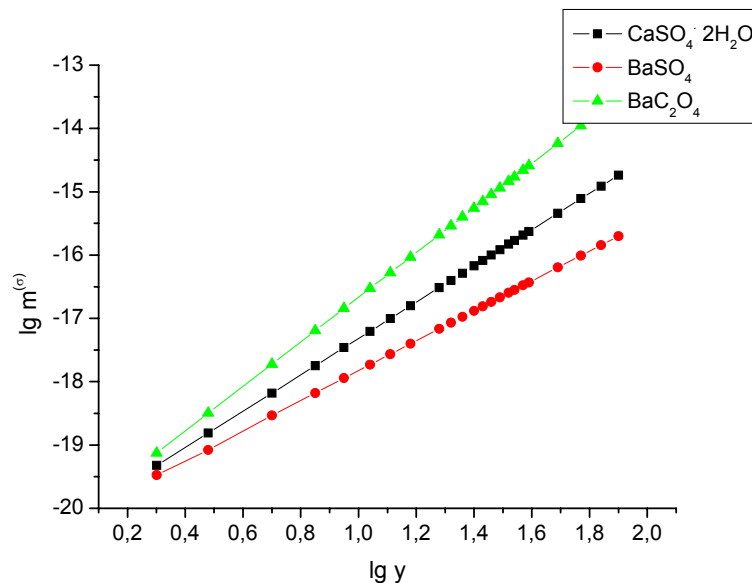


Рис. 1 – Залежність кількості молей речовини, що кристалізується, у поверхневому шарі від розміру рівноважного зародку твердої фази при гомогенній кристалізації

Висновки. Таким чином, отримані результати підтверджують можливість оцінки не тільки розміру первинного зародку твердої фази з позицій феноменологічного підходу, але і кількості молекул у поверхневому шарі, перебільшення якого приводить до утворення часток нової фази. Це дає змогу застосування отриманих закономірностей для створення системи управління якістю теплоносія, навіть автоматизованої, для попередження умов утворення зародків твердої фази на теплопередаючих поверхнях і уникнення техногенних аварійних ситуацій з участю такого обладнання в різноманітних галузях застосування його.

ЛІТЕРАТУРА

1. Hill T.L. Thermodynamics of Small System . Ed. By Benjamin W. A. N. Y.: Ins. Publ., Pt I, 1963 – 243 p.; Pt II, 1964. – 262 p.
2. Тананаев И.В., Федоров В.Б., Калашников Е.Г. Успехи физикохимии энергонасыщенных сред // Успехи химии, 1987, т. 56, № 2, с. 193 – 215.

3. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы. – М.: Наука, 1983. – 367 с.
4. Рубцов С.А., Вилков Г.Г., Фалин В.А. Энтропийный метод моделирования процессов массовой кристаллизации // ЖПХ. 1987, т. 60, № 10, с. 2246 – 2251.
5. Третьяков О.В., Крицкий В.Г. Уравнение Оствальда - Фройндлиха и описание гомогенной кристаллизации в растворах с малым пересыщением.// Изв. ВУЗ. Химия и химическая технология. 1989, т. 32, № 10, с. 48 – 53.
6. Третьяков О.В., Крицкий В.Г. Закономерности гомогенной кристаллизации из растворов // Украинский химический журнал. 1990, т. 56, № 6, с. 567 – 571.
7. Адамсон А. Физическая химия поверхности. – М.: Мир, 1979. – 567 с.
8. Ахумов Е.И. Рост кристаллического зародыша кубической формы // Изв. ВУЗ. Химия и химическая технология. 1984, т. 27, № 12, с. 1425 – 1427.
9. Горбачев С.В., Шлыков А.В. К вопросу о поверхностном натяжении кристаллического зародыша в растворе // ЖФХ. 1955, т. 29, № 10, с. 1777 – 1783.