

Третьяков О.В., канд. техн. наук, доц., УЦЗУ

ВИЗНАЧЕННЯ КРИТИЧНОГО ПЕРЕСИЧЕННЯ ТЕПЛОНОСІЯ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ БЕЗПЕКИ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ТЕПЛООБМІННОГО ОБЛАДНАННЯ

(представлено д-ром техн. наук Прохачем Е.Ю.)

Запропоновано термодинамічний підхід для визначення граничного та критичного пересичення теплоносія енергетичного обладнання при утворенні відкладень та шламоутворенні. Як теоретично, так і експериментально з'ясовано, що значення цих показників залежать від поверхневого натягу та типу кристалічної решітки речовин, що кристалізуються

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 і в об'ємі теплоносія відбувається за рахунок присутності у теплоносії відповідних іонів та при утворенні ними конгломератів необхідного мінімального розміру (зародків) [1]. Параметри та склад домішок теплоносія визначає саме потенційну можливість утворення як шламу, так і накипу, що обумовлює можливість виникнення аварійної ситуації. Визначення значення критичного пересичення теплоносія є основним завданням для оперативного спостереження та управління процесом експлуатації такого обладнання задля запобігання техногенним аваріям.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Процес утворення часток твердої фази у потоці теплоносія та на теплопередаючих поверхнях – це процес гомогенної кристалізації. Рівняння Оствальда – Фройндліха є одним з основних, яке описує залежність розміру рівноважних часток нової фази, що виникає, від

складу розчину і найчастіше застосовується при розгляді процесу гомогенної кристалізації [2]

$$\ln(x_i/x_0) = \frac{2\sigma v_i}{RT r}, \quad (1)$$

де x_i/x_0 – пересичення розчину по речовині, що кристалізується; σ – поверхневий натяг; v_i – мольний об'єм речовини, що кристалізується; R – універсальна газова стала; T – температура; r – розмір рівноважного зародку.

Як вже відмічалось раніше [3-5], утворення первинних зародків твердої фази при гомогенній кристалізації не підпорядковується рівнянню Оствальда – Фройндліха при малих пересиченнях розчину. Тому питання граничного пересичення, яке має кінцеве значення і відповідає переходу системи з метастабільного стану у лабільний, стає край актуальним. Дійсно, дуже важливо при яких саме значеннях пересичення розчину починається процес утворення зародків кристалів, які мають всі ознаки фази. При цьому важливим є і якого первинного розміру виникають ці зародки при досягненні граничного пересичення.

Постановка завдання та його вирішення. Розробити термодинамічний підхід для визначення критичного пересичення теплоносія енергетичних установок задля запобігання утворення накипу та шламу і уникнення аварійних ситуацій на теплообмінному обладнанні.

У цій роботі зроблена спроба оцінки граничного пересичення розчинів при гомогенній кристалізації та мінімального розміру виникаючого при цьому зародку, який відповідає властивостям фази. За підходом запропонованим ще Гіббсом [6], та з урахуванням поверхневих явищ для бінарної системи, суворим термодинамічним рівнянням, яке характеризує залежність складу рідкої фази (β) від радіусу скривлення поверхні розриву при постійних температурі та тиску у рідкій фазі є [7]

$$\left(\frac{dx_1^{(\beta)}}{dr} \right)_{T, P^{(\beta)}} = \frac{2\sigma v^{(\alpha)} a}{r^2 \left[(x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)}) \left(a - \frac{2}{r} v^{(\sigma)} \right) - \frac{2}{r} (x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\beta)}) v^{(\alpha)} \right] g_{11}^{(\beta)}}, \quad (2)$$

де x_1 – мольна частка речовини, що кристалізується; a – площа розподіляючої поверхні; g_{11} – друга похідна термодинамічного по-

тенціалу Гіббса по мольній частці для бінарної системи; α, σ – індекси, які відносяться до твердої фази і поверхневого шару відповідно.

Якщо радіус скривлення поверхні розриву досить великий, то цей вираз можна спростити, як це зроблено у роботі [7], і після інтегрування отримати рівняння, яке співпадає з рівнянням Оствальда – Фройндліха (1).

Але при розгляді тієї ж системи в умовах $r \rightarrow 0$, спрощення рівняння (2), з урахуванням порядків малості величин, які фігурують в цьому рівнянні, приходимо до наступного

$$\left(\frac{dx_1^{(\beta)}}{dr} \right)_{T,P^{(\beta)}} \approx \frac{4\pi\sigma x_1^{(\beta)}r}{m^{(\sigma)}(x_1^{(\beta)} - x_1^{(\sigma)})g_{11}^{(\beta)}}, \quad (3)$$

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

У цьому випадку неможливо вважати, що поверхневий натяг не залежить від радіуса скривлення поверхні розриву, як це робилося при виводі рівняння Оствальда – Фройндліха. Тому що, в умовах утворення зародку твердої фази ($r \rightarrow 0$) вплив залежності $\sigma = f(r)$ буде дуже значним, і це обов'язково потрібно враховувати при подальших перетвореннях рівняння (3).

Аналіз літератури [7,8] показав, що Толмен з'ясував для бінарної системи вид ізотермічної залежності $\sigma = f(r)$

$$\sigma = \sigma_\infty r / (r + r_0), \quad (4)$$

де σ_∞ – поверхневий натяг для плоскої поверхні розриву; r_0 – мінімальний розмір зародку, який виникає.

Якщо використати цей підхід і розкрити $g_{11}^{(\beta)}$ отримаємо

$$\left(\frac{dx_1^{(\beta)}}{dr} \right)_{T,P^{(\beta)}} \approx \frac{4\pi\sigma_\infty x_1^{(\beta)}r^2}{m^{(\sigma)}RT(r + r_0)}. \quad (5)$$

Інтегруючи вираз (5) у межах від $x_1^{(\beta)} = x_1^{(\beta)}$ при $r = r_0$ до $x_1^{(\beta)} = x_1^{0(\beta)}$ при $r = r$ отримаємо

$$\ln\left(\frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{0(\beta)}}\right) = \frac{4\pi\sigma_\infty}{RTm^{(\sigma)}} \left[\frac{1}{2}(r-r_0)^2 + r_0 \ln\left(\frac{r+r_0}{2r_0}\right) \right]. \quad (6)$$

Для зручності можна також уявити собі, що r змінюється у одиницях r_0 , як це зроблено у [9]

$$r = yr_0. \quad (7)$$

Тоді рівняння (6) буде мати вигляд

$$\ln\left(\frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{0(\beta)}}\right) = \frac{4\pi\sigma_\infty r_0^2}{RTm^{(\sigma)}} \left[\frac{1}{2}(y-1)^2 + \ln\left(\frac{y+1}{2}\right) \right]. \quad (8)$$

З цього виразу витікає, що теоретично з'явлення зародку твердої фази розміром r_0 в умовах гомогенної кристалізації з розчину відповідає умовам $x_1^{(\beta)}=x_1^{0(\beta)}$, тобто насиченню розчину по речовині, яка кристалізується. Але це було б так, якщо б зародок твердої фази мав би у своєму складі лише одну молекулу речовини.

При такому підході на перший план виходить питання, яким чином визначається розмір первинного зародку і при яких значеннях пересичення розчину відбувається його з'явлення у системі.

Ряд дослідників [10,11] відмічали, що для хлориду калію, який кристалізується у кубічній формі, за умови електронейтральності і збереження форми, розмір найменшого можливого зародку відповідає кристалику на ребрі якого 6 іонів (по три катіона і аніона), що забезпечує загальну кількість іонів у зародку – 216 (по 108 іонів кожного знаку). У середині такого зародку знаходяться 64 іона, а на поверхні 152 іона. Оскільки цей підхід був підтверджений експериментальними результатами [11], то його, на наш погляд, можна розповсюдити і на іонні кристали іншої природи для визначення можливого розміру первинного зародку.

Аналізуючи раніше отримані результати експериментального дослідження гомогенної кристалізації сульфату кальцію, сульфату барію та оксалату барію [4], з позицій запропонованого термодинамічного підходу, отримуємо наступні результати, які розташовані у таблиці. Радіус первинного зародку (r_0) розраховувався як радіус описаної сфери навколо найменшого кристалу (6 іонів на

ребрі) з урахуванням розміру відповідних іонів та параметрів кристалічної решітки [10].

Таблиця

Показник	CaSO ₄ ·2H ₂ O	BaSO ₄	BaC ₂ O ₄
σ_{∞} , Дж/м ²	0,37	1,25	3,22
r_0 , А ⁰	17,1	18,97	19,95
Тип кристалічної решітки	Монокліна	Ромбічна	Монокліна
$\ln x_1^{(\beta)} / x_1^{0(\beta)}$ <i>граничне розрахун.</i>	0,34	1,43	2,98
$\ln x_1^{(\beta)} / x_1^{0(\beta)}$ <i>граничне експерим.</i>	0,32	1,51	3,05
$r_{кр}$, мкм розр.	1,025	0,700	0,975
$r_{кр}$, мкм експ.	1,075	0,680	0,980
$\ln x_1^{(\beta)} / x_1^{0(\beta)}$ <i>критичне розрахн.</i>	5,22	5,51	6,21
$\ln x_1^{(\beta)} / x_1^{0(\beta)}$ <i>критичне експерим.</i>	5,20	5,60	6,1

Звертає на себе увагу той факт, що розрахункові значення показників, які отримані з рівняння (8) для відповідних речовин, мають розбіжність з експериментально отриманими значеннями не більш ніж на 10%. Це свідчить про досить високе наближення запропонованої термодинамічної моделі до опису реального процесу.

З наведених результатів видно, що граничне пересичення розчину, з якого розпочинається утворення перших зародків твердої фази залежить від поверхневого натягу речовини і типу кристалічної решітки. Критичне значення цієї ж величини, яке відповідає максимально можливому розміру зародку твердої фази значно менше залежить як від поверхневого натягу, так і типу кристалічної решітки. Рівняння Оствальда – Фройндліха може бути застосовано для опису процесу гомогенної кристалізації тільки в умовах пересичення розчину більше критичного значення.

Висновки. Таким чином, отримані результати підтверджують можливість оцінки критичного пересичення теплоносія та розміру первинного зародку твердої фази задля запобігання утво-

ренню накипу і шламу в енергетичному обладнанні. Цей підхід 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. Третьяков О.В. Вплив гомогенної кристалізації на утворення відкладень важкорозчинних сполук на теплопередаючих поверхнях // Проблеми надзвичайних ситуацій. Зб. наук. пр. УЦЗ України. – Вип. 4. – Харків: УЦЗУ, 2006.- С. 251-258.
2. 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.
3. 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, вып. 10, с. 48 – 53.
4. Третьяков О.В., Крицкий В.Г. Закономерности гомогенной кристаллизации из растворов // Украинский химический журнал. 1990, т. 56, № 6, с. 567 – 571.
5. Третьяков О.В. Утворення ультрадисперсних систем при гомогенній кристалізації з розчинів //
6. Гиббс Дж. У. Термодинамические работы.- М.- Л.: Гос. изд. тех.-теоретич. лит., 1950. – 492 с.
7. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
8. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
9. Ахумов Е.И. Предел «второй» растворимости // Изв. ВУЗ. Химия и химическая технология. 1987, т. 30, вып. 5, с. 49 – 52.
10. Ахумов Е.И. Размер кристаллического зародыша кубической формы // Изв. ВУЗ. Химия и химическая технология. 1984, т. 27, вып. 12, с. 1425 – 1427.
11. Горбачев С.В., Шлыков А.В. К вопросу о поверхностном натяжении кристаллического зародыша в растворе // ЖФХ. 1955, т. 29, № 10, с. 1777 – 1783.
12. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.