

扫频电磁场对换热面结垢过程的作用规律

陈小砖,赵佳,张蓓乐,张安超

(河南理工大学机械与动力工程学院,河南焦作454003)

摘要:搭建了扫频电磁场抑垢阻垢综合实验台,对经过扫频电磁场处理过的溶液在铜管外表面结垢过程进行深入研究。通过对比处理前后溶液的电导率、钙离子浓度,并利用X射线衍射分析技术(XRD)对水垢样品开展晶体结构分析。实验发现13~25 kHz扫频段实验的电导率和钙离子浓度变化较为缓慢。实验运行24 h后,13~25 kHz扫频段实验的溶液电导率比空白组实验提高了16.3%;1~13 kHz扫频段实验的溶液电导率比空白组实验提高了12.6%。这说明扫频电磁处理后的溶液中钙离子与碳酸根离子结合生成的碳酸钙水垢较少,该扫频水处理器具有一定的阻垢效果。经过13~25 kHz扫频电磁场处理后,铜管外表面所形成的水垢中方解石质量分数由100%降低为65.31%,文石的质量分数升高为34.69%,水垢变得疏松,容易随排污流走。

关键词:电磁场;电导率;钙离子浓度;方解石;文石

中图分类号:TK268. +2

文献标识码:A

DOI:10.16146/j.cnki.rndlgc.2020.02.021

[引用本文格式]陈小砖,赵佳,张蓓乐,等.扫频电磁场对换热面结垢过程的作用规律[J].热能动力工程,2020,35(2):156-161. CHEN Xiao-zhuan,ZHAO Jia,ZHANG Bei-le,et al. Effect of electromagnetic field on scaling process on heat exchange surface[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power,2020,35(2):156-161.

Effect of Electromagnetic Field on Scaling Process on Heat Exchange Surface

CHEN Xiao-zhuan,ZHAO Jia,ZHANG Bei-le,ZHANG An-chao

(School of Mechanical and Power Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, Henan, China, Post Code:454003)

Abstract: A comprehensive experimental platform for scale inhibition of electromagnetic field water treatment was set up, and the scale process of solutions treated by electromagnetic field on the surface of copper tube was studied. Comparative study on the electrical conductivity of solutions and calcium ion concentration before and after treatment was carried out, and crystal structures of calcium carbonate samples were analyzed by XRD. It was found that the electrical conductivity and the concentration of calcium ion in the experiment of 13-25 kHz range changed slowly. After 24 hours of experiment operation, the electrical conductivity of solutions in the frequency range of 13-25 kHz increased by 16.3% compared with the blank group experiment. The conductivity of the solution in the frequency range of 1-13 kHz increased by 12.6%. It can be inferred that the combination of calcium ions and carbonate ions into calcium carbonate scale decreased after solutions were treated by the swept-frequency electromagnetic. Therefore, the swept-frequency water processor has a certain inhibition effect on scaling. The calcite mass fraction in scale samples decreased from 100% to 65.31%, and the mass fraction of aragonite increased to 34.69%, the scale becomes loose, and it is easy to drain away.

Key words: electromagnetic field, electrical conductivity, calcium ion concentration, calcite, aragonite

收稿日期:2019-04-22; 修订日期:2019-05-18

基金项目:国家自然科学基金(51676064);河南省高等学校重点科研项目(16A470008);河南理工大学博士基金项目(B2014-031)

Fund-supported Project: National Natural Science Foundation of China(51676064), Key Research Project of Higher Education in Henan Province(16A470008), Doctoral Fund Project of Henan Polytechnic University(B2014-031)

作者简介:陈小砖(1979-),男,河南正阳人,河南理工大学博士研究生,E-mail:chenxiaoz@ qq.com.

引 言

循环冷却水已经普遍应用于工业生产的相关领域。然而冷却水由于含有的钙镁离子浓度过高,使用过程中很有可能导致循环水管道壁面的结垢问题,这将导致流通阻力和生产成本提高。如果壁面上结垢越来越严重,加上引起的垢下腐蚀问题,在一定条件下会发生爆管等恶性事故^[1]。徐志明等人通过典型机组的调查、评估,并按 2000 年的火电装机容量推算,全国火电企业锅炉因灰渣引起的费用为 100.8 亿元/年^[2]。如果加上电站凝汽器的污垢损失,这项费用将达 150 亿元/年,占当年工业生产总值的 0.2%。化学水处理法是通过将化学阻垢剂加入到冷却水中,通过化学反应抑制水垢的生成。但是化学水处理法需要大量的化学药剂,废液会对周围环境造成一定负面影响。物理水处理法是通过在冷却水施加电磁场、高压静电场、超声波等各种物理手段,使得成垢物质不能在换热器上附着生长,达到除垢的效果。其中高频电磁场水处理技术集阻垢、缓蚀、杀菌、灭藻等多项功能于一身,使用方便、成本低、无污染等优点,重新受到工业界的重视^[3]。

王建国等人的实验表明,在 1 kHz 的电磁场的作用下,换热器表面的结垢速率显著降低,电磁场将方解石类型的硬垢转变为文石类型的软垢,然后水垢随排污排走,达到防垢抑垢的效果。同时,用关联分析法验证了溶液电导率比 pH 值更适合解释电磁场作用效果^[4-5]。陈加鹏等人为研究高频脉冲电源对循环冷却水系统的阻垢机理,专门搭建了一套小型高频电磁循环水处理系统^[6]。邢晓凯等人通过实验验证了频率为 700 Hz 的交变电磁场除垢效果最佳,经过交变电磁场处理的污垢晶体类型也发生了改变,其主要成分由球霏石转变为方解石^[7]。葛红花等人发现:经过电磁场处理后,由 Na_2CO_3 和 CaCl_2 混合而成的 CaCO_3 微粒的 Zeta 电位绝对值降低,胶体稳定性下降,降低碳酸钙微粒表面自由能及其非极性分量,理论黏附功减小,达到除垢的目的,

碳酸钙晶体类型由方解石转变为球霏石^[8]。

Cho Young I 等人对电子水处理器在单管换热器、板式换热器、螺旋棱纹水冷管等不同设备上的阻垢特性开展了系统的研究^[9]。Abdullah Shahryari 等人采用由冷却和加热水循环组成的双回路配置,研究了调制三角波激发的电磁场对套管式换热器换热面抑垢、除垢规律^[10]。Marek Gryta 等人研究了永磁磁水器对膜蒸馏过程中 CaCO_3 水垢形成的影响规律,并使用 SEM 和 XRD 技术观察了换热面上生成碳酸钙晶体的微观形态^[11-13]。F. Alimi 等人研究了磁场作用过的溶液在聚四氟乙烯 PTFE、聚乙烯 TYGON、聚氯乙烯 PVC、铜管和不锈钢管的壁面上结垢变化规律^[14]。本文开展了一系列扫频电磁场抑垢实验,通过对比溶液实验前后电导率和钙离子浓度的变化规律,来研究磁场是否会影响溶液的结垢过程,并利用 X 射线衍射方法(XRD)分析水垢晶体类型的变化趋势。

1 实验系统及实验方法

1.1 实验系统

利用搭建的扫频电磁场抑垢综合实验台开展了高硬度水溶液抑垢实验。该实验系统包括两个循环过程,如图 1 所示。左边循环流程为成垢溶液流经扫频水处理器循环处理过程,主要设备包括:自吸泵、金属转子流量计和扫频水处理器。右边循环流程为纯净水循环加热流程,温度较高的纯净水在 U 形铜管内流过,目的是维持铜管有较高的外壁面温度,这样铜管外壁面会沉淀出水垢。

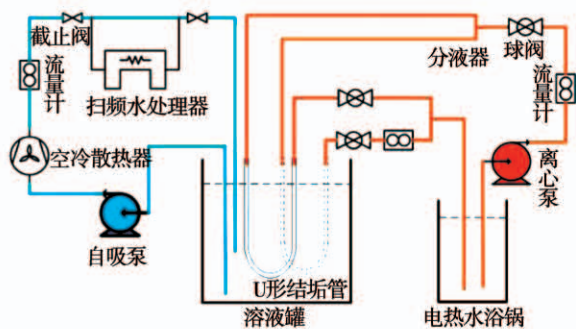


图 1 实验台系统图

Fig. 1 Flow diagram of the experiment system

电磁水处理装置包括扫频水处理器及其连接的螺旋线圈,安装在成垢溶液循环系统中。首先利用多股外绝缘铜线在直径 32 mm 的 PPR 水管外面紧密缠绕 50 圈,两端固定后做成一个螺旋线圈,然后将线圈输入和输出端分别连接扫频水处理器的两个输出端子,这样就组成了一套电磁水处理装置。扫频水处理实验使用的水处理器的频率变化范围是 1 ~ 25 kHz,这里分成两组实验:一组实验使用的频率范围是 1 ~ 13 kHz,记为低频段电磁实验;另一组实验使用的频率范围是 13 ~ 25 kHz,记为高频段电磁实验。使用示波器测量扫频水处理器输出的电压波形,其示意图如图 2 所示。

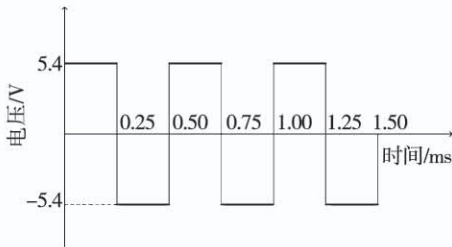


图2 扫频水处理器输出电压的示意图

Fig.2 Schematic diagram of output voltage of swept-frequency water processor

1.2 实验流程

先用 CaCl_2 和 NaHCO_3 按照摩尔比为 1:2 的比例加入纯净水配制成 50 L 的高硬度成垢溶液。这里所说的硬度采用的是美国硬度的表示方法,即 1 L 溶液中含有 1 mg CaCO_3 的当量视为 1° 。例如,如果需要配制成 750° 的成垢溶液,就需要在纯净水中分别加入无水 CaCl_2 和 NaHCO_3 的质量分别为 55.495 和 84.01 g,并配制成 50 L 的均匀溶液。自吸泵把成垢溶液引入空冷散热器中,在该设备中溶液被风机吸入的空气冷却。然后进入金属转子流量计,该设备可以显示成垢溶液的体积流量,其量程为 $0.3 \sim 3 \text{ m}^3/\text{h}$ 。当启动扫频水处理器时,管内流过的成垢溶液就会受到线圈产生的电磁场作用。处理后的成垢溶液最后流入到溶液罐中完成一个循环流程。热水循环由不锈钢离心泵推动,其最大流量为 $2.1 \text{ m}^3/\text{h}$ 。电热恒温水浴锅能够提供环境温度到

99°C 范围内的热水。设定温度下的热水从水浴锅中被不锈钢离心泵吸入到流量计中。然后热水经过分液器流入 U 型结垢管内,保持结垢管外壁面在一个预设的温度范围内。热水从结垢管内流出后重新回到水浴锅中,从而完成一个热水循环。

实验过程中主要测量成垢溶液的参数包括溶液钙离子浓度以及电导率、pH 值等。根据 GB/T 7476—1987《钙的测定—EDTA 滴定法》测量溶液中钙离子的浓度数值。电导率由上海仪电科学仪器股份有限公司生产的 DDSJ-308F 型电导率仪测量。分别称量实验前后铜管的质量,计算出铜管外表面水垢的净质量,即为每次实验铜管的结垢量。

2 实验结果分析

2.1 溶液参数的变化规律

开展了 500° 、 750° 和 $1\,000^\circ$ 3 种硬度系列成垢溶液的结垢实验,此时没有施加电磁场,标记为空白实验。实验后称重结果显示 750° 的成垢溶液在铜管外壁面的结垢量为 1.81 g, 500° 与 $1\,000^\circ$ 结垢实验的结垢量分别为 1.24 和 1.13 g。因此,后续的磁处理实验中成垢溶液的硬度均为 750° 。分别开展扫频水处理实验,将实验结果与未加电磁的空白实验对比,分析扫频水处理器的抑垢除垢效果。从图 3 可以看出,与空白结垢实验相比,两组扫频实验成垢溶液的电导率均先升高,这是因为在磁场的作用下,溶液中大的缔合水分子团变为小的缔合水分子团,甚至变成单个的水分子,水分子的活性提高,氯化钙和碳酸氢钠就能进一步溶解,增大溶液的导电性,电导率也就随之增加。随着实验的进行,扫频实验溶液的电导率下降速率比结垢实验慢。 $13 \sim 25 \text{ kHz}$ 实验组的电导率和钙离子浓度变化较为缓慢。实验运行 24 h 后,高频段电磁实验的溶液电导率比空白组实验提高了 16.3%;低频段电磁实验的溶液电导率比空白组实验提高了 12.6%。说明电磁处理后的溶液中钙离子 Ca^{2+} 与碳酸根离子 CO_3^{2-} 结合生成的 CaCO_3 水垢较少,具有一定的阻垢效果。对比看来磁场会影响水垢的结晶过程,阻碍了水垢的生长和沉积,频率为 $13 \sim 25 \text{ kHz}$ 段的电磁实验抑垢效果较好。

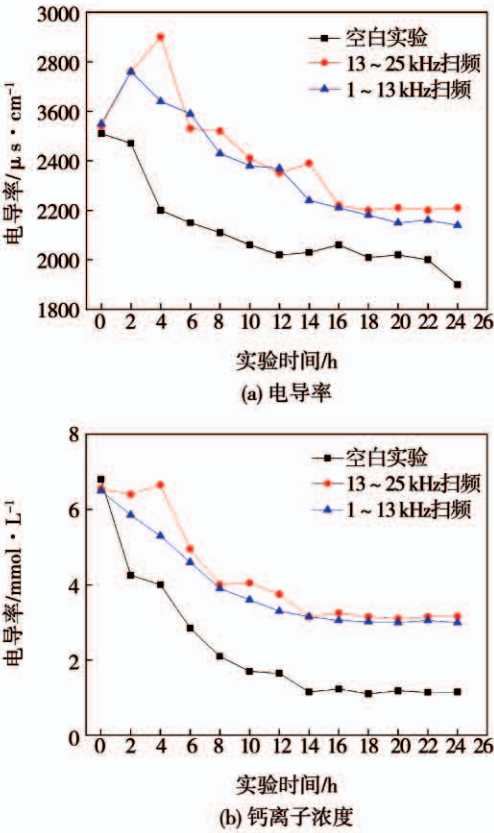


图3 溶液的电导率与钙离子浓度变化曲线

Fig.3 Variation of electrical conductivity and calciumion concentration

2.2 水垢的微观分析结果

每次实验后,将 U 型铜管小心取下,放在通风处自然晾干,然后观测并拍摄铜管外壁面沉淀水垢的图像。水垢分布照片如图 4 所示,空白实验的铜管上碳酸钙水垢分布均匀,把铜管完全覆盖;低频段和高频段扫频实验铜管上的水垢厚度明显减小,其中高频段扫频实验中铜管上沉淀的水垢比低频段实验更薄一些。利用电子天平测得空白实验、低频段和高频段扫频实验铜管上沉淀的水垢质量分别为 1.81、0.85 和 0.63 g。结垢实验和扫频电磁实验完成后,在铜管固定位置分别取适量水垢晶体,然后对这些样品分别开展 X 射线衍射分析(XRD)。依据程延海标准粉末法计算出水垢中方解石和文石成分的质量分数^[15]。测试结果如图 5 所示,图中 θ 为入射线与反射面之夹角, 2θ 称为衍射角。空白实验的图谱在多处出现了 CaCO_3 的方解石特征峰,而在扫

描范围内没有出现文石的特征峰,方解石的质量分数为 100%。频率为 13 ~ 25 kHz 扫频实验组的图谱多处出现了方解石的特征峰,除此之外还出现了文石的特征峰,方解石和文石的质量分数分别为 65.31% 和 34.69%。频率为 1 ~ 13 kHz 扫频实验组的图谱也出现了方解石和文石的特征峰,二者的质量分数分别为 98.74% 和 1.26%。方解石和文石是碳酸钙晶体的两种同分异构体。文石的热稳定性比方解石差,结构疏松,附着力较方解石弱,可以随排污带走^[16]。经过扫频电磁场处理后,换热面碳酸钙水垢中方解石的质量分数下降,而文石的质量分数提高。扫频磁场的频率段不同,水垢中方解石和文石的比例有较大区别。

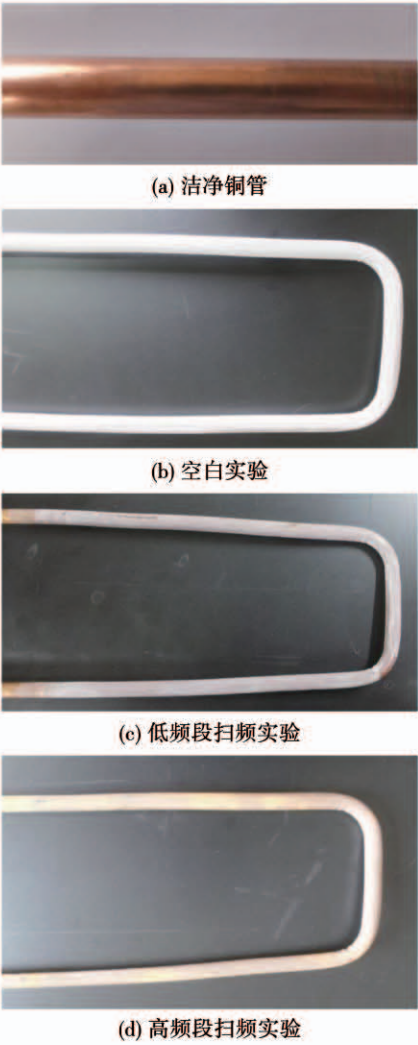


图4 铜管上水垢分布

Fig.4 Distribution of scale on copper tube

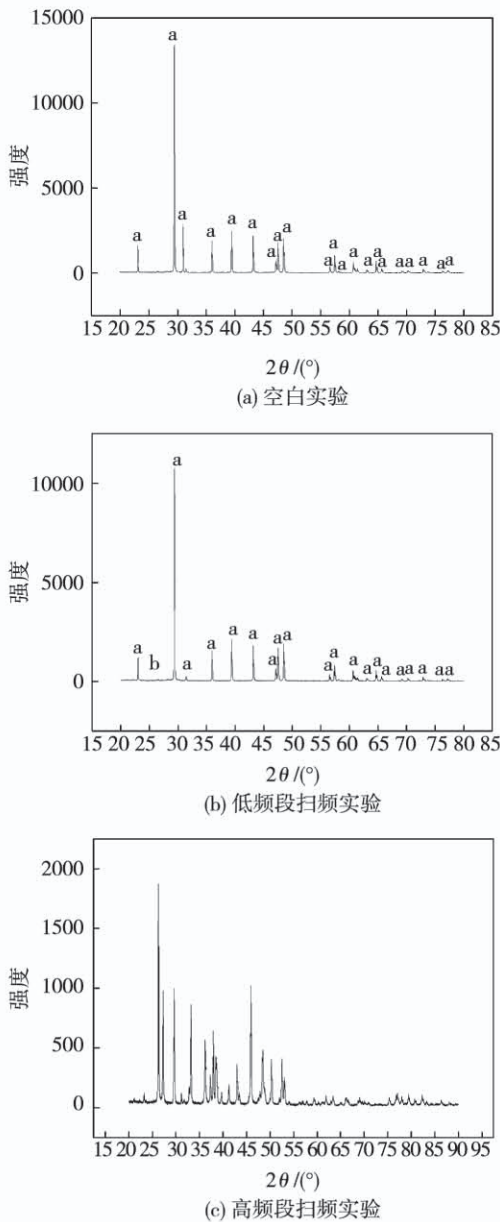


图 5 水垢的 XRD 图

Fig.5 The XRD diagrams of scale. a: calcite;
b: aragonite

3 结 论

利用人工配制的高硬度成垢溶液开展了结垢实验及扫频电磁场阻垢实验。研究成垢溶液硬度作用规律的结垢实验中,500°、750°和 1 000°实验的结垢量分别为 1.24、1.81 和 1.13 g,750°成垢溶液的结垢量最高。13 ~ 25 kHz 电磁实验组的溶液电导率比空白实验组提高了 16.3%;1 ~ 13 kHz 电磁实验的溶液电导率比空白组实验提高了 12.6%。说明

电磁处理后的溶液中钙离子 Ca^{2+} 与碳酸根离子 CO_3^{2-} 结合生成的碳酸钙水垢较少。扫频电磁场阻碍了水垢的生长和沉积,具有一定的阻垢效果。对比扫频实验和空白实验铜管上水垢的分布照片,可以清晰地看出,扫频电磁场能减少水垢在铜管上的沉淀。其中高频段实验的抑垢效果更好,铜管上沉淀的水垢厚度最小。分别利用 XRD 分析结垢实验及扫频电磁场阻垢实验的水垢样品,结果显示:空白组实验沉淀的 CaCO_3 水垢晶体类型为方解石;与空白实验组相比,1 ~ 13 kHz 电磁实验组文石含量由 0 升高至 1.26%,方解石含量由 100% 下降至 98.74%;13 ~ 25 kHz 电磁实验组文石含量由 0 升高至 34.69%,方解石含量由 100% 下降至 65.31%。这说明扫频电磁场影响了 CaCO_3 水垢的晶体类型,且 13 ~ 25 kHz 电磁实验组较 1 ~ 13 kHz 电磁实验组阻垢效果更好。

参考文献:

[1] 李 森,王海峰. 电化学法处理冷却循环水技术的应用[J]. 化工进展,2013,32(10):2514-2517.
LI Sen,WANG Hai-feng. Application of electrochemical technology in the treatment of circulating cooling water[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2013,32(10):2514-2517.
[2] 徐志明,杨善让,郭淑青,等. 电站锅炉污垢费用估算[J]. 中国电机工程学报,2004(2):197-201.
XU Zhi-ming,YANG Shan-rang,GUO Shu-qing,et al. Approach to costing the utility boiler fouling in China[J]. Proceedings of the CSEE,2004(2):197-201.
[3] 何 俊,赵宗泽,李跃华,等. 物理方法除垢阻垢技术的研究现状及进展[J]. 工业水处理,2010,30(9):5-9.
HE Jun,ZHAO Zong-ze,LI Yue-hua,et al. Research status and progress in scale inhibition and removal by physical technology [J]. Industrial Water Treatment,2010,30(9):5-9.
[4] 王建国,李雨通,邓丽娟. 缠绕式变频电磁水处理器电磁频率对抑垢效果的影响[J]. 化工学报,2015,66(3):972-978.
WANG Jian-guo,LI Yu-tong,DENG Li-juan. Influence of electromagnetic frequency on scale inhibition for spiral winding variable frequency electromagnetic water processor [J]. CIESC Journal, 2015,66(3):972-978.

- [5] WANG Jian-guo, LANG Yan-dong. Anti-fouling effect of axial alternating electromagnetic field on calcium carbonate fouling in U-shaped circulating cooling water heat exchange tube[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, 115: 774 – 781.
- [6] 陈加鹏, 熊 兰, 胡国辉. 高频电磁脉冲处理工业循环水的频率效应实验研究[J]. 工业水处理, 2014, 34(12): 71 – 75.
- CHEN Jia-peng, XIONG Lan, HU Guo-hui, et al. Experimental research on the frequency effects of high-frequency electromagnetic pulse on the treatment of industrial circulating water[J]. Industrial Water Treatment, 2014, 34(12): 71 – 75.
- [7] 邢晓凯, 马重芳, 陈永昌, 等. 电磁抗垢强化传热技术的热态实验研究[J]. 石油大学学报, 2005, 29(1): 79 – 83.
- XING Xiao-kai, MA Chong-fang, CHEN Yong-chang, et al. Experimental study of electromagnetic anti-fouling technology to enhanced heat transfer[J]. Journal of the University of Petroleum China, 2005, 29(1): 79 – 83.
- [8] 葛红花, 位承君, 龚晓明, 等. 电磁处理对水溶液中碳酸钙微粒沉降及附着性能的影响[J]. 化学学报, 2011, 69(19): 2313 – 2318.
- GE Hong-hua, WEI Cheng-jun, GONG Xiao-ming, et al. Effect of electromagnetic treatment on sedimentation and adhesion behavior of calcium carbonate particles formed in aqueous solution[J]. Acta Chimica Sinica, 2011, 69(19): 2313 – 2318.
- [9] CHO Y, CHOI B-G. Validation of an electronic anti-fouling technology in a single-tube heat exchanger[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1999, 42: 1491 – 1499.
- [10] SHAHRYARI A, PAKSHIR M. Influence of a modulated electromagnetic field on fouling in a double-pipe heat exchanger[J]. Journal of materials processing technology, 2008, 203: 389 – 395.
- [11] GRYTA M. The influence of magnetic water treatment on CaCO_3 scale formation in membrane distillation process[J]. Separation and purification technology, 2011, 80: 293 – 299.
- [12] ALNAIMAT F, ALHSEINAT E, BANAT F, MITTAL V. Electro-magnetic-mechanical desalination: mathematical modeling[J]. Desalination, 2016, 380: 75 – 84.
- [13] KAZI S. N., DUFFY G. G., CHEN X. D.. Fouling and fouling mitigation on heated metal surfaces[J]. Desalination, 2012, 288: 126 – 134.
- [14] ALIMI F., TLILI M. M., M. AMOR Ben, et al. Effect of magnetic water treatment on calcium carbonate precipitation: influence of the pipe material[J]. Chemical Engineering and Processing, 2009, 48: 1327 – 1332.
- [15] 程延海. 改性换热表面污垢形成及凝结传热研究[D]. 济南: 山东大学, 2009.
- CHENG Yan-hai. Research of fouling formation and condensation heat transfer on modification heat transfer surface[D]. Jinan: Shandong University, 2009.
- [16] 汤庆国, 王丽娟, 梁金生, 等. 水垢晶体的形成及变化规律研究[J]. 人工晶体学报, 2009, 38(3): 602 – 607.
- TANG Qing-guo, WANG Li-juan, LIANG Jin-sheng, et al. Study on the formation process and transformation of fouling crystal[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2009, 38(3): 602 – 607.

(姜雪梅 编辑)