

Аз

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР

МОСКОВСКИЙ ордена ЛЕНИНА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Инженер СМIRНОВ О. К.

На правах рукописи

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ
КАЛЬЦИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ТРАКТЕ
ПРЯМОТОЧНЫХ КОТЛОВ СВЕРХВЫСОКИХ И
ЗАКРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПАРА

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель чл.-корр. АН СССР
д. т. н., профессор М. А. Стырикович

В связи с повышением параметров пара и общим количественным ростом энергетики в нашей стране широкое место находят прямоточные котлы — единственно возможные агрегаты, вырабатывающие пар закритического давления.

Конструкция прямоточного котла и его эксплуатационная надежность в значительной мере определяется водным режимом. При этом поведение примесей питательной воды в тракте прямоточного котла, в том числе распределение отложений по пароводяному тракту, имеет большое значение при решении вопросов компоновки поверхностей нагрева (месте переходной зоны), обеспечения длительной межпромывочной компании котла и выбора способов вывода примесей из цикла станции.

Длительная надежная работа прямоточного котла и турбины без значительных отложений, может быть обеспечена выбором надлежащего качества питательной воды. Поэтому чрезвычайно важным является проверка существующих норм качества питательной воды для различных природных вод, характерных для основных энергетических районов Советского Союза.

Обычно, минеральные отложения в прямоточных котлах, наряду с продуктами коррозии, состоят в основном из кальциевых и магниевых соединений. При сверхвысоких и закритических давлениях растворимость этих соединений сильно возрастает, что может быть причиной значительного выноса их с перегретым паром. Вместе с тем поведение этих соединений в тракте прямоточных котлов еще недостаточно изучено.

Учитывая изложенное, настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию поведения кальциевых соединений в прямоточном котле сверхвысоких и закритических давлений.

I

В первой главе рассмотрены современные теоретические представления и экспериментальные данные по процессам

перехода кальциевых соединений из питательной воды в водяной пар и образования отложений их по тракту прямооточного котла.

На основании многолетних работ, проводимых в ВТИ, ЦКТИ, МоЦКТИ, ЭНИН АН СССР, МЭИ и других организациях, можно считать, что основными факторами, определяющими вынос минеральных веществ, в том числе и кальциевых соединений, с паром и отложение их в тракте прямооточного котла, являются: растворимость веществ в паре, физико-химические превращения веществ и массообмен в парогенерирующих трубах, сорбционные процессы.

Растворимость кальциевых соединений в насыщенном паре изучалась на стендах в ЭНИНе АН СССР. При этом получены значения коэффициентов распределения между паровой и жидкой фазами для CaCl_2 при давлениях 140, 180 и 200 ат, а для CaSO_4 при давлениях 180 и 200 ат.

Растворимость кальциевых соединений в перегретом паре изучалась в ЭНИНе АН СССР и МЭИ на автоклаве, в котором пар контактировал с твердой фазой исследуемых веществ. В этих исследованиях получены данные по растворимости CaSO_4 в интервале $P=220-300$ ат и $T=400-600^\circ\text{C}$, CaCl_2 в интервале $P=240-300$ ат и $T=400-650^\circ\text{C}$ и CaCO_3 в интервале $P=100-300$ ат и $T=350-700^\circ\text{C}$, причем отмечалось, что карбонат кальция в исследованных условиях подвергался разложению.

В пароводяном тракте при высоких температурах ряд веществ подвергается термическому и гидролитическому разложению. В исследовании Виккерта, проведенном при атмосферном давлении, температура начала взаимодействия хлористого кальция с водяным паром определена в 180°C , а для CaSO_4 — в 730°C . В исследованиях Хасса также при $P=1$ ата определялась степень разложения хлористого кальция.

Работами ВТИ оценена роль процессов диффузии при образовании отложений и предложена методика ориентировочного расчета их.

Теплохимические испытания промышленных котлов высокого давления и опытного котла ВТИ сверхкритических давлений, проведенные МоЦКТИ и ВТИ, показали, что кальциевые соединения выносятся с перегретым паром в небольшом количестве. Большое влияние при этом оказывала сорбция веществ на поверхностях нагрева. Опыты проводились на определенном составе питательной воды, естественно, влияние состава на вынос кальциевых соединений с паром не было выявлено.

Во второй главе сформулированы задачи настоящего экспериментального исследования, дано описание экспериментальной установки и методики проведения опытов.

Основными задачами эксперимента являлись:

1. Получение данных по выносу кальциевых соединений с паром и отложению их по тракту прямооточного котла при питательных водах, представлявших собою монорастворы этих соединений.

2. Получение данных по выносу кальциевых соединений с паром и отложению их в прямооточном котле при питательных водах, имеющих сложный ионный состав.

3. Выявление зависимости выноса с паром и отложения в котле указанных соединений кальция от параметров рабочего тела и концентрации питательной воды.

Решение этих задач осуществлялось на двух специально созданных установках, в которых имитировался рабочий процесс витка прямооточного котла.

Основными элементами обеих установок являлись:

1) Парогенерирующая труба с наружным электрическим обогревом. Перегревательная часть имела пять самостоятельных нагревателей по ходу потока, между которыми организовано измерение температуры пара.

2) Конденсатор.

3) Три поршневых питательных насоса, каждый производительностью в 1 л/час (в том числе один резервный).

4) Химобессоливающая установка, состоящая из 5 групп спаренных Н—ОН-ионитовых фильтров (ионообменный материал марки КУ-2 и ЭДЭ10П).

Весь пароводяной тракт установок выполнен из стали марки 1Х18Н9Т.

Принцип работы обеих экспериментальных стендов одинаков. По выходе из стенда перегретый пар конденсируется под рабочим давлением в конденсаторе, после чего часть конденсата пара отбирается на химические анализы, а остальная часть сбрасывается в дренаж.

Конструктивное различие в экспериментальных стендах состояло в основном в организации направления движения потока в испарительном и перегревательном участках и диаметре использованных труб. Исследование было начато на стенде с опускным движением потока, а закончено на стенде с подъемным движением потока на этих участках. В первом стенде в экономайзерной и испарительной части использовалась труба

диаметром 10/15 мм, а перегревательной части—диаметром 6/10 мм; во втором стенде пароводяной тракт целиком выполнен из трубы диаметром 6/12 мм.

Нисходящее движение потока давало преимущества в организации отмывки поверхностей нагрева. Подъемное направление и уменьшенный диаметр трубы исключали возможность расслоения потока.

Для измерения температуры рабочего тела в парогенерирующей трубе малого диаметра была разработана специальная конструкция, включающая четыре основные хромель-алюмелевые термопары, установленные на внешней поверхности трубы, компенсационный электрический нагреватель, расположенный поверх тепловой изоляции над основными термопарами, и две дифференциальные термопары, размещенные в толще тепловой изоляции между основными термопарами и компенсационным нагревателем для фиксирования в ней температурного градиента. Измерение температуры осуществлялось в момент, когда отсутствовал тепловой поток через трубу в месте установки основных термопар, т. е. когда дифтермопары показывали нуль.

В связи с задачей изучения отложений по тракту стенда был применен метод позонной отмывки парогенерирующей трубы. Этот метод не связан с требованием накопления значительных по толщине отложений. Он позволяет исследовать практически любые, вплоть до очень малых, количества отложений и ограничен лишь точностью химических определений концентрации веществ в отмывочных водах. Наклонное расположение парогенерирующей трубы (угол наклона к горизонту равнялся 20°) позволяло определять величину и состав отложений в любом месте тракта без разрушения экспериментального участка. При этом отмывка проводилась в направлении от малозагрязненных участков к сильно-загрязненным.

Питательная вода готовилась на химически обессоленном конденсате пара из отбора турбины ТЭЦ МЭИ путем дозировки в нее раствора исследуемых веществ.

Температура рабочего тела в течение всего опыта поддерживалась автоматическими регуляторами нагрузки-нагревателей неизменной по всем участкам стенда с кратковременными отклонениями от заданного значения, не превышающими $5-7^\circ\text{C}$. Давление на выходе из стенда поддерживалось вручную с помощью дроссельного вентиля. Во время опыта пока-

зания давления не отклонялись от заданного значения, даже кратковременно, более, чем на $1,5-2$ атм. Определение температуры и давления проводились через каждые $20-25$ минут.

В течение опыта отбирались текущие пробы питательной воды на входе и конденсата пара на выходе из стенда, а в ряде опытов на стенде с подъемным движением потока отбирались также пробы из пароотборника, установленного в зоне небольшого перегрева пара. С целью повышения точности химического определения концентраций веществ, использовался метод химического концентрирования ионов в ионитовых фильтрах (ионообменный материал: КУ-2 и ЭДЭ10П).

Отбор текущих проб и подключение ионитовых фильтров производилось по истечении времени, необходимом для стабилизации процессов отложения и выноса с паром примесей после перевода стенда на питание исследуемым раствором. Для определения этого времени было проведено 5 специальных тарировочных опытов на питательной воде, содержащей моно-растворы хлористого натрия, хлористого кальция, и на воде сложного ионного состава.

В течение опыта исследовался только один режим, характеризующийся определенным давлением и температурой пара на выходе из стенда. Длительность опыта определялась из условия накопления необходимого (с точки зрения точности эксперимента) количества отложений на внутренней поверхности нагрева и достаточного концентрирования веществ в ионитовых фильтрах. Опыт заканчивался отключением фильтров, а затем одновременно насосов и обогрева. Вода из стенда сразу же сбрасывалась через экономайзер в дренаж, а пар через выходной конденсатор. Отсутствие смыва отложений в момент опорожнения стенда контролировалось по химическому анализу сбросных вод.

После охлаждения стенда производилась позонная отмывка парогенерирующей трубы от отложений, обычно, начиная с выходного конца. Отмывка каждого участка проводилась последовательно $2-4$ раза, каждый раз свежей порцией конденсата (химобессоленного) и заканчивалась, когда в последующих порциях практически не обнаруживалось приращение содержания после отмывки. Для ускорения отмывки поверхностей от отложений отмывочная вода с помощью бесклапанного поршневого насоса приводилась в возвратно-поступательное движение в отмываемом участке. Колеблющийся уровень воды как правило находился на необогреваемом участке.

Обычно, длительность отмывки одной порцией составляла один час.

В пробах конденсата пара, питательной, отмывочных и сбросных водах, кислот и щелочном регенератах определялись концентрации соответствующих ионов (Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+) по методике, разработанной в ВТИ.

По результатам отмывок, рассчитывалась концентрация веществ в паре в соответствующих этим отмывкам участках стенда.

III

В третьей главе приводятся результаты экспериментального исследования и обсуждение их.

Опыты проводились на 110, 150, 240 и 300 атм в диапазоне температур, характерных для котельных агрегатов на эти давления. Основное внимание было сосредоточено на давлении 240 ат, учитывая, что водные проблемы для этой ступени давления стоят сейчас наиболее остро.

В приложении представлены основные показатели, характеризующие объем и параметры проведенного эксперимента (основные опыты, без наладочных и тарировочных).

Все опыты группируются в две серии.

1. Опыты при питании стенда монорастворами веществ. Большая часть этих опытов проведена на стенде с опускным движением потока в испарительной части и весовой скоростью в ней $\omega\gamma = 20 \div 140 \text{ кг/м}^2\text{час}$.

а) Опыты на хлористом натрии. Проводились для отработки методики эксперимента, выяснения влияния режимных факторов и получения данных, необходимых при анализе результатов опытов на сложном составе питательной воды.

По полученным опытным данным вынос хлористого натрия с перегретым паром при $t_{ne} = 500^\circ\text{C}$ равнялся 13 мг/кг при 150 ат и 3,9 мг/кг при 110 ат, что удовлетворительно согласуется с данными по растворимости хлористого натрия, полученными другими исследователями при контакте перегретого пара с солью.

б) Опыты на гидроокиси кальция.

Анализ проб перегретого пара на выходе из стенда показали зависимость концентрации Ca^{2+} от температуры и давления перегретого пара. При температуре $480 \div 590^\circ\text{C}$ с паром выносилось $\sim 0,01 \text{ мг/кг}$ Ca^{2+} при $P = 150 \text{ ат}$. и $\sim 0,40 \text{ мг/кг}$ Ca^{2+} при 240 ат. В области температуры

470°C наблюдалось резкое снижение содержания Ca^{2+} в паре с выпадением вещества на поверхности нагрева. По-видимому, при высоких температурах равновесие обратимого процесса перехода $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CaO : $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ смещается в сторону образования CaO , имеющего, по-видимому, меньшую растворимость в перегретом паре, чем $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Поэтому, при значительных перегревах в паре находится преимущественно окись кальция, поведение которой в котле и определяет вынос с перегретым паром.

В настоящей работе впервые проведено непосредственное изучение поведения гидроокиси кальция при сверхвысоких и закритических параметрах пара в условиях прямоточной генерации пара. Имеющийся в литературе материал по растворимости гидроокиси кальция в перегретом паре высоких и закритических параметров (опыты ЭНИН АН СССР и МЭИ), базируется на изучении растворимости CaCO_3 в паре в автоклавных условиях. Сопоставление этих данных с результатами настоящего исследования показывает, что вынос кальциевых соединений из прямоточного стенда при питании его раствором гидроокиси кальция значительно выше, чем это предполагалось на основе указанных исследований.

в) Опыты на бикарбонате кальция.

В результате опытов получена зависимость концентрации Ca^{2+} от температуры пара. При этом выявлено, что при температурах $t \leq 375^\circ\text{C}$ отложения в тракте не образуются даже при концентрации $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ в питательной воде, равной 3,9 мг/кг. При температуре $375 \div 450^\circ\text{C}$ концентрация Ca^{2+} в паре падает, особенно в области $375 \div 400^\circ\text{C}$, за счет образования отложений на поверхности нагрева. При температурах $t > 450^\circ\text{C}$ вынос с паром практически не зависит от температуры и равен примерно 0,02 мг/кг по Ca^{2+} .

г) Опыты на хлористом кальции.

На основе анализов проб конденсата пара и отмывочных вод получена зависимость концентрации Ca^{2+} и Cl^- в паре от параметров пара и концентрации хлористого кальция в питательной воде.

С ростом температуры концентрации Ca^{2+} и Cl^- в паре сначала снижались, а далее оставались неизменными. С ростом давления концентрации Ca^{2+} и Cl^- в паре увеличивались. При температуре 540°C концентрация Ca^{2+} в паре равнялась 0,073 мг/кг при $P = 150 \text{ ат}$., 0,45 мг/кг при $P = 240 \text{ ат}$. и 0,8 мг/кг при $P = 300 \text{ ат}$.

В исследованном диапазоне не была обнаружена зависимость выноса Ca^{2+} с паром от концентрации хлористого кальция в питательной воде. Наоборот, вынос Cl^- с паром возрастает с увеличением концентрации хлористого кальция в питательной воде. Последнее хорошо согласуется с представлениями о гидролизе хлористого кальция в атмосфере высокотемпературного водяного пара. В результате гидролиза хлористого кальция образуются гидроокись кальция (или окись кальция), оксихлориды кальция и летучая хлористоводородная кислота. Хлористый водород полностью отгоняется с паром и, по существу, определяет содержание Cl^- в перегретом паре.

Как показали данные кондуктометрического титрования и измерения pH отмывочных вод и конденсата пара, в паре присутствовала соляная кислота, а в отложениях — щелочь. С ростом температуры пара изменялся состав отложений — в отложениях оказывалось все большее количество соединений $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или CaO по отношению к CaCl_2 и оксихлоридам кальция. Естественно, за счет преимущественного выпадения в отложениях бесхлорных соединений менялся и состав примесей в паре. Отсюда ясно, что при обработке данных, полученных в стендовых и промышленных теплотехнических испытаниях, необходимо учитывать условия протекания процессов физико-химических превращений веществ в тракте котла. В результате этих процессов состав примесей в паре и состав отложений могут различаться между собой и не соответствовать составу примесей питательной воды. При этом как величина, так и состав примесей в паре и отложений на поверхностях нагрева зависит от величины концентрации примесей в питательной воде. Последнее указывает, что перенесение на котлы с реальной питательной водой данных, полученных в опытах на больших концентрациях веществ в питательной воде, не всегда справедливо.

Сопоставление величины выноса кальциевых соединений с паром, полученной в опытах на монорастворе хлористого кальция, с величиной растворимости CaCl_2 при аналогичных параметрах перегретого пара (по опытным данным ЭНИН АН СССР) показывает, что при $t < 470^\circ\text{C}$ эти величины хорошо согласуются, а при $t > 470^\circ\text{C}$ и давлении 300 ат. вынос кальциевых соединений с паром меньше величины, ожидаемой на основании данных по растворимости. По-видимому, при температурах, больших 470°C , разница между этими величинами обусловлена различием в условиях гидролиза хлористого каль-

ция и дегидратации гидроокиси кальция в прямоточном стенде и в автоклаве.

2. Опыты на питательной воде сложного состава. Эта серия опытов проводилась при скорости потока $\omega\gamma = 140 \text{ кг/м}^2\text{час}$ причем подавляющее большинство опытов на стенде с подъемным движением потока.

В таблице 1 приведен ионный состав питательных вод, на которых проводились опыты.

Таблица 1.

| Тип питательной воды | Ионный состав воды | Соотношение ионов (в эквивалентах) |
|----------------------|--|--|
| 1 | $\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ | $[\text{Cl}^-] = [\text{Ca}^{2+}]; [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{Ca}^{2+}]$ |
| 2 | $\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ | $[\text{Cl}^-] = [\text{Ca}^{2+}]; [\text{SO}_4^{2-}] < [\text{Ca}^{2+}]$ |
| 3 | $\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ | $[\text{Cl}^-] > [\text{Ca}^{2+}]; [\text{SO}_4^{2-}] < [\text{Ca}^{2+}]$ |
| 4 | $\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{HCO}_3^-$ | $[\text{Cl}^-] = [\text{Ca}^{2+}]; [\text{SO}_4^{2-}] < [\text{Ca}^{2+}]; [\text{HCO}_3^-] > [\text{Ca}^{2+}]$ |
| 5 | $\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{HCO}_3^-$ | $[\text{Cl}^-] = 0; [\text{SO}_4^{2-}] < [\text{Ca}^{2+}]; [\text{HCO}_3^-] = [\text{Ca}^{2+}]$ |

Опыты показали, что вынос кальциевых соединений с паром зависит от типа питательной воды. Из исследованных питательных вод наибольший вынос кальциевых соединений с паром наблюдался на водах, в которых концентрация хлорид-иона равна или больше концентрации кальций-иона, особенно на водах типа 2 и 3.

При концентрациях кальций-иона в питательной воде, удовлетворяющих нормам или несколько выше норм, принятых для питательной воды прямоточных котлов, вынос кальция с паром одинаков для вод типа 1, 2 и 3 и не зависит от соотношения между сульфат-ионом и кальций-ионом, если концентрация последнего в питательной воде не превышает $0,2 \text{ мг/кг}$. При концентрации кальций-иона в питательной воде, большей, чем $0,2 \text{ мг/кг}$, вынос кальциевых соединений резко воз-

растает с ростом $[Ca^{2+}]_{ne}$ на воде типа 2 и остается практически неизменным на воде типа 1. Подобное же влияние присутствия сульфат—иона в питательной воде на вынос кальция с перегретым паром обнаружено и в опытах на давлении 150 ат.

В соответствии с полученными представлениями проведена обработка данных МоЦКТИ и ВТИ по теплотехническим испытаниям промышленных прямоточных котлов высокого давления. При этом было обнаружено, что при больших концентрациях кальций—иона в питательной воде вынос кальция с пере-

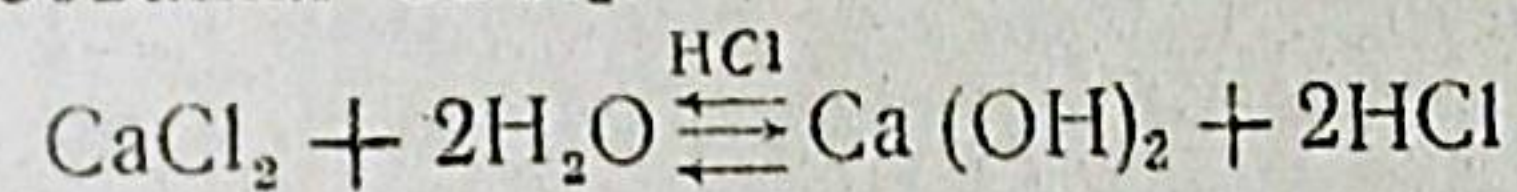
гретым паром больше при $\frac{[Ca^{2+}]}{[SO_4^{2-}]} > 1$, чем при $\frac{[Ca^{2+}]}{[SO_4^{2-}]} < 1$.

Данные, полученные в настоящем исследовании, еще недостаточны, чтобы указать причину повышения выноса кальциевых соединений с паром при больших концентрациях кальций—иона в питательной воде типа 2. Однако, можно отметить, что это явление не связано с увеличением общего соле- содержания питательной воды. Действительно, в одном из опытов солесодержание питательной воды типа 3 было доведено до 3,45 мг/кг дозировкой в воду типа 2 раствора хлористого натрия, при этом вынос кальциевых соединений с паром оказался равным 0,03 мг/кг по Ca^{2+} . Если бы повышенный вынос кальция с паром обуславливался увеличением общего соле- содержания питательной воды типа 2, то в рассматриваемом опыте вынос кальциевых соединений с паром был бы равен 0,1 мг/кг по Ca^{2+} .

Опыты, поставленные на стенде на питательной воде типа 5, проводились как контрольные, поскольку аналогичный состав питательной воды исследовался детально МоЦКТИ и ВТИ на опытном котле закритического давления. Величина выноса кальция с паром, полученная в опытах на стенде МЭИ, хорошо согласуется с данными, полученными на котле сверхкритического давления при аналогичных параметрах пара. При концентрации $[Ca^{2+}]_{ne} = 0,04$ мг/кг концентрация кальций—иона в конденсате перегретого пара ($P_{ne} = 240$ ат, $T_{ne} = 490^\circ C$) равна 0,009 мг/кг на воде типа 5 и равна 0,03 мг/кг на водах типа 1, 2 и 3. Увеличенный вынос кальциевых соединений с паром на питательной воде типа 1, 2 и 3 обусловлен, по-видимому, выносом хлористого кальция, который, как это установлено в опытах на монорастворе, выносятся с паром в более значительных количествах, чем другие кальциевые соединения.

На питательной воде типа 4, в которой присутствует бикарбонат—ион, проведены только два опыта. Полученный в этих опытах вынос кальциевых соединений с паром несколько меньше, чем в опытах на воде типа 1, 2 и 3, но примерно в два раза больше, чем в опытах на воде, не содержащей хлор—иона (типа 5). При этом величина выноса кальциевых соединений с паром такая же, как и в опытах при питании стенда монораствором бикарбоната кальция (0,019 мг/кг по Ca^{2+}).

Результаты специально поставленного опыта на питательной воде с $pH_{ne} = 5,75$ показали, что вынос кальциевых соединений с паром увеличился при подкислении питательной воды типа 2 с помощью соляной кислоты. Причиной, обуславливающей это явление, может быть сдвиг равновесия гидролитического разложения хлористого кальция в паре в сторону образования $CaCl_2$:



Не исключено также, что введение в питательную воду HCl изменяет свойства растворителя — водяного пара.

Опыты на давлении 150 ат проводились лишь на питательных водах типа 1 и 2, а на давлении 300 ат — только на воде типа 2. При одинаковых составах и концентрациях питательной воды и одинаковых температурах пара на выходе из стенда вынос кальциевых соединений с паром при давлении 240 ат оказался больше, чем при 150 ат, и меньше, чем при 300 ат.

В опытах на питательных водах типа 2 и 1, обычно, натрий—ион проходил стенд транзитом, не образуя отложений в тракте. Частичное задерживание натрий—иона в тракте стенда, по-видимому в виде отложений сернокислого натрия, наблюдалось лишь при больших солесодержаниях питательной воды типа 1. Наоборот, хлор—ион частично задерживался в воде типа 1. Наоборот, хлор—ион частично задерживался в тракте стенда лишь в опытах на питательной воде типа 2, причем также только при больших солесодержаниях последней. По условиям опытов отложениями, содержащими хлор, могли быть $CaCl_2$ и оксихлориды кальция.

В опытах на питательных водах типа 1 и 2 была обнаружена зависимость выноса сульфатов с паром от концентрации их в питательной воде. При этом с ростом содержания SO_4^{2-} в питательной воде увеличивалось и содержание SO_4^{2-} в пробах конденсата перегретого пара, однако при достаточно больших $[SO_4^{2-}]_{ne}$, определенных для каж-

дого из этих типов воды, величина $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{пар}}$ достигала предельного значения и оставалась неизменной с дальнейшим ростом $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{вод}}$. При $P_{\text{не}} = 240 \text{ ат}$, и $T = 500^\circ\text{C}$ на воде типа 2 это предельное значение $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{пар}} \approx 0,05 \text{ мг/кг}$, что удовлетворительно согласуется с данными по растворимости Na_2SO_4 в перегретом паре, полученными в ЭНИИ-е АН СССР. При тех же параметрах пара предельное значение $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{пар}}$ на питательной воде типа 1 очень велико ($\sim 0,6 \text{ мг/кг}$).

В опытах на питательной воде кальций—бикарбонатного класса (типа 5) сульфат выносится с паром в очень незначительном количестве, очевидно, в виде сернокислого кальция.

По результатам опытов на других составах питательной воды могут быть высказаны менее определенные предположения о составе примесей, выносимых паром, поскольку еще не ясен механизм перехода веществ в пар (в молекулярную форму) из воды сложного ионного состава. Действительно, например, для питательных вод типа 1 и 2, содержащих ионы Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , принципиально возможен переход в пар ряда соединений: NaCl , Na_2SO_4 , CaCl_2 , CaOHCl , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO . Поэтому в паре могут присутствовать либо некоторые из них, либо даже одновременно все (с учетом, конечно, равновесия системы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — CaO и т.п.). В то же время возможность оценки избирательности перехода этих веществ из ионной формы в молекулярную ограничена из-за отсутствия в литературе соответствующих данных по их константам диссоциации при высоких температурах и давлениях.

IV

В четвертой главе анализируются источники погрешностей экспериментального исследования и приведены расчетные формулы для вычисления возможных ошибок.

Точность значений концентрации вещества в паре, полученных в настоящих опытах, характеризуется погрешностями за счет определения концентрации веществ и измерения параметров пара (температуры и давления).

Для опытов на монорастворах вычислялись суммарные относительные ошибки значений концентрации Ca^{2+} в паре при соответствующих температурах и давлениях. При этом ошибки отнесения определялись по полученным в настоящей работе данным.

Суммарная ошибка для опытов на давлении 240 и 300 ат лежала, обычно, в пределах $5 \div 15\%$. Разброс экспериментальных точек не превышал величины вычисленной суммарной ошибки. В опытах на давлении 150 ат. при значительных перегревах пара (больших 500°C) суммарная ошибка значительно больше, в основном, за счет ошибок химического определения концентрации вещества (в опытах с CaCl_2) и измерения давления (в опытах с $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Данные, полученные в этом диапазоне параметров пара, следует считать ориентировочными.

В опытах на питательной воде сложного ионного состава вычислялась лишь погрешность, связанная с определением концентрации вещества в пробах. Обычно, возможная ошибка в определении концентрации Ca^{2+} в паре лежала в пределах $3 \div 15\%$, за исключением опытов на воде типа 5, где эта ошибка достигла 25—30%.

V

Пятая глава посвящена некоторым практическим приложениям результатов экспериментального исследования.

Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, позволили провести некоторые расчеты для оценки роли вынесенной переходной зоны в организации водного режима, а также уточнить нормы качества питательной воды прямооточных котлов в зависимости от ее ионного состава.

1. Вынесение переходной зоны в конвективный газоход облегчает организацию водного режима прямооточного котла лишь в том случае, если выносится вся зона максимальных отложений, а качество пара, выдаваемого котлом при ухудшенных питательных водах, допустимо с точки зрения обеспечения нормальной работы турбины. При этом, естественно, не должны чрезмерно усложняться требования к конструкции котла.

В отечественном котлостроении решение о выносе переходной зоны было принято на основании данных, полученных при среднем и частично высоком давлении. В настоящее время, благодаря успехам в области новых методов уплотнения конденсаторов, внедрения химвессоливания и т. п. имеется возможность питания прямооточных котлов водой очень высокого качества. С другой стороны, при сверхвысоких давлениях значительно возрастает способность водяного пара растворять минеральные примеси. Все это снижает роль переходной зоны как «копилки» солей.

На основе полученных в настоящей работе данных по поведению кальциевых соединений в тракте прямого котла, а также с привлечением опытных данных других исследователей по растворимости нелетучих минеральных веществ в перегретом паре проведен расчет распределения отложения примесей в тракте прямого котла закритических давлений.

Анализ показывает, что при давлениях 240 и 300 ат и качестве питательной воды, отвечающей нормам, в тракте прямого котла могут образовываться минеральные отложения в основном за счет сульфатов кальция и натрия. Температурная область максимальных отложений указанных солей из монорастворов невелика и не превышает 38°C. Однако этой температурной зоне отвечает значительное приращение энтальпии пара—195 ккал/кг. В случае же одновременного отложения CaSO_4 и Na_2SO_4 температурная зона возрастает до 63°C, соответственно приращение энтальпии—до 231 ккал/кг.

Таким образом можно констатировать, что обычно конструируемая вынесенная переходная зона не выполняет в полной мере своего назначения, так как значительное количество отложившихся примесей находится за ее пределами. Попытка перенести в газодход с низкими тепловыми нагрузками действительную область отложений не может увенчаться успехом как ввиду большой протяженности области отложений, так и сравнительно высокой температуры пара.

Соответствующие подсчеты, связанные с учетом колебания качества питательной воды в течение межпромывочного периода работы котла и с учетом влияния массообмена на величину и место отложений в тракте котла, показали, что зона максимальных отложений еще более расширяется по сравнению с вычисленной без учета этих факторов. Зона отложений также расширяется, как показали расчеты, и при ухудшении качества питательной воды. При этом, как показали экспериментальные данные настоящего исследования, ухудшается и качество пара, выдаваемого котлом, если питательная вода характеризуется соотношением ионов $[\text{Cl}^-] > [\text{Ca}^{2+}]$.

В опытах, проведенных ВТИ и МоЦКТИ на котле сверхкритических параметров пара с питательной водой кальций—бикарбонатного класса, зона интенсивных отложений оконтурена приращением энтальпии пара свыше 200 ккал/кг. При питании этого котла химобессоленной водой зону отложений вообще не удалось выявить.

Приведенные соображения позволяют отказаться от обязательного выполнения вынесенной переходной зоны в котлах

закритического давления, при этом требования к качеству питательной воды практически не повышаются.

2. Существующие в настоящее время нормы качества питательной воды для прямого котлов распространяются на любые давления, в том числе и на закритические. Содержание минеральных примесей в питательной воде нормируется отдельно по натриевым соединениям, общей жесткости и кремниевой кислоте. При разработке норм в основу были положены эксплуатационные данные по 100 ат турбинам и результаты теплехимического испытания котла ВТИ на сверхкритических давлениях.

Указанные испытания котла проводились на определенном составе питательной воды, характерном для московской воды. В питательной воде присутствовало незначительное количество хлор—иона по сравнению с концентрацией кальций—иона. Однако выводы, сделанные по этим испытаниям, были распространены на воды любых составов.

В настоящем исследовании на стенде испытывались питательные воды различного состава. В результате этих опытов было установлено, что ионный состав питательной воды влияет на вынос с паром и отложение веществ по тракту прямого котла. В частности, для питательной воды с $[\text{Cl}^-] \geq [\text{Ca}^{2+}]$ кальциевые соединения выносятся в значительных количествах, пренебрегать которыми уже нельзя. Так для питательных вод типа 1, 2 и 3 при концентрации кальций—иона, отвечающей существующим нормам качества питательной воды, кальций проходит котел транзитом, причем величина его в паре при $T_{ne} = 500^\circ\text{C}$ и $P = 240$ ат может достигать 0,02 мг/кг, т. е. в четыре—пять раз выше, чем величина, на которую рассчитывали при разработке норм качества питательной воды прямого котлов. При концентрации кальций—иона в питательной воде, превышающей даже в 2—2,5 раза нормируемую величину, количество отложившихся в котле кальциевых соединений не превышает допустимого значения, явившегося исходным при составлении норм. Естественно, допустимость работы с такой питательной водой будет определяться допустимой солевой емкостью турбины.

При ухудшениях по содержанию кальциевых соединений качества питательной воды типа 1, 2, 3 и 4 ухудшается и качество перегретого пара, особенно на воде типа 2. Следовательно, для питательных вод, характеризующихся содержанием $[\text{Cl}^-] \geq [\text{Ca}^{2+}]$, концентрация кальций—иона в питатель-

ной воде должна нормироваться так же, как и концентрация натрий-иона, т. е. из условия работы турбины.

Для питательной воды с $[Cl^-] \geq [Ca^{2+}]$ общее солесодержание кальциевых и натриевых соединений в питательной воде не должно превышать 65 мг/кг по исправленному сульфатному остатку, если принять допустимую солеемкость турбины такой же, как и при разработке существующих норм.

ВЫВОДЫ

1. На специально созданной экспериментальной установке, имитирующей работу витка прямоточного котла, получены данные по загрязнению пара и отложениям по тракту при давлениях 150, 240 и 300 ат и температурах, вплоть до 600°C. В качестве питательной воды использовались монорастворы хлористого натрия, гидроокиси кальция, хлористого кальция, бикарбоната кальция и сложные растворы, содержащие Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- в различных комбинациях. До настоящего времени такие данные отсутствовали в литературе или имелись в ограниченном количестве.

2. Сопоставление полученных данных по выносу с паром и отложению кальциевых соединений по тракту стенда показало, что эти процессы обуславливаются, главным образом, растворимостью веществ в водяном паре и физико-химическими превращениями их, например, дегидратацией гидроокиси кальция и гидrolитическим разложением хлористого кальция.

3. Опыты обнаружили значительное влияние ионного состава питательной воды прямоточных котлов на величину выноса паром нелетучих минеральных соединений. При этом установлено, что при питательной воде, в которой эквивалентная концентрация хлор-ионов равна или больше концентрации кальций-ионов, вынос кальциевых соединений перегретым паром значительно больше, чем при питательной воде с незначительным содержанием хлор-ионов.

4. Полученные экспериментальные данные ставят вопрос о необходимости корректировки существующих норм качества питательной воды прямоточных котлов. В частности, для питательных вод, в которых $[Cl^-] \geq [Ca^{2+}]$, допустимая концентрация кальциевых соединений в питательной воде должна определяться из условий работы турбины, а не котла.

5. Результаты проведенных расчетов по экспериментальным данным при давлении 240 и 300 ат показывают, что вынесение переходной зоны обычных размеров ($\Delta i_{пз} = 80-90$ ккал/кг)

в конвективную шахту не является эффективным мероприятием по обеспечению работы котла на ухудшенном качестве питательной воды и не облегчает организацию водного режима прямоточного котла. Поэтому при проектировании прямоточных котлов критических давлений не надо ставить требование обязательного выполнения вынесенной переходной зоны.

VI

По основным материалам диссертации имеются следующие публикации.

1. Ю. Ф. Самойлов, О. К. Смирнов, «Поведение гидроокиси и хлорида кальция в тракте прямоточного котла». Теплоэнергетика № 2, 1959.

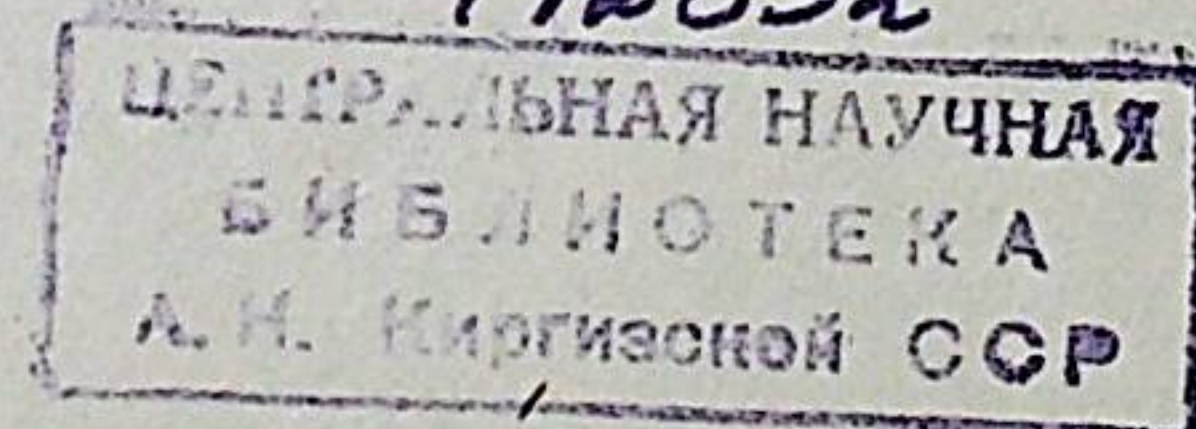
2. М. А. Стырикович, Е. П. Серов, О. К. Смирнов «О роли вынесенной переходной зоны в прямоточных котлах критического давления». Теплоэнергетика № 8, 1959.

3. Ю. Ф. Самойлов, О. К. Смирнов «Исследование выноса веществ с перегретым паром из тракта прямоточного котла». Пособие к УИР. МЭИ, 1959.

4. М. А. Стырикович, Е. П. Серов, О. К. Смирнов «Исследование качества пара прямоточных котлов критического давления при различном составе питательной воды». Теплоэнергетика № 1, 1960.

5. О. И. Мартынова, Ю. Ф. Самойлов, О. К. Смирнов, С. Д. Чеховская «Разложение хлористого кальция в атмосфере водяного пара высоких параметров». Журн. неорганической химии, № 1, 1960.

172832



Сводная таблица объема и параметров экспериментального исследования

| Питательная вода | Давление в ат | Температура на выходе °С | Концентрация примесей, мг/кг (сумма катионов и анионов) | Колич. опытов | Продолжительность опытов на режиме, час | Продолжительность позонной отмычки, час |
|---|---------------|--------------------------|---|---------------|---|---|
| Моно- раствор NaCl | 110 | 320÷540 | 23,0÷34,6 | 4 | 8÷20 | 10÷20 |
| | 150 | | 25,2÷82,5 | 11 | | |
| Моно- раствор Ca(OH) ₂ | 150 | 340÷600 | 1,83÷8,5 | 6 | 8÷15 | Только общая |
| | 240 | | 3,26÷11,3 | 6 | | |
| Моно- раствор CaCl ₂ | 150 | 340÷650 | 2,55÷27,4 | 13 | 8÷20 | 12÷24 |
| | 240 | | 2,62÷30,2 | 3 | | |
| | 300 | | 27,1÷35,4 | 4 | | |
| Моноразтвор Ca(HCO ₃) ₂ | 240 | 200÷540 | 0,8÷3,9 | 4 | 15÷40 | Только общая |
| Сложный ионный состав | 150 | 500 | 11÷13 | 4 | 25÷35 | Только общая |
| | 240 | 420÷500 | 0,1÷41,1 | 28 | 15÷40 | |
| | 300 | 500 | 11 | 3 | 18 | |