

MOИ



КНИГА-ПОБЕДИТЕЛЬ
конкурса рукописей
учебной, научно-технической
и справочной литературы по энергетике,
посвященного 90-летию МЭИ
и 100-летию плана ГОЭЛРО

Книга издана
при поддержке
ООО «Газпром энергохолдинг»



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МЭИ»

Т.И. Петрова, В.Н. Воронов, Ф.В. Дяченко

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ВОДНОМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Рекомендовано федеральным учебно-методическим объединением
в системе высшего образования по укрупненным группам
специальностей и направлений подготовки
13.00.00 «Электро- и теплоэнергетика» в качестве учебного издания
для реализации основных образовательных программ
высшего образования по направлению подготовки
13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника»

Москва
Издательство МЭИ
2021

УДК 621.311.22 + 621.311.25 : 621.384

ББК 31.37 + 31.47

П 30

Рецензенты: Б.М. Ларин, докт. техн. наук, проф. кафедры химии и химических технологий в энергетике ФГБОУ ВО «ИГЭУ»;

К.А. Орлов, канд. техн. наук, доц., зав. кафедрой теоретических основ теплотехники им. М.П. Вукаловича ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ»

Петрова, Т.И.

П 30 Физико-химические процессы в водном теплоносителе электростанций: учебник / Т.И. Петрова, В.Н. Воронов, Ф.В. Дяченко. – М.: Издательство МЭИ, 2021. – 384 с.

ISBN 978-5-7046-2433-2

Рассмотрены водно-химические режимы, используемые на современных тепловых и атомных электростанциях, пути поступления и поведение примесей в пароводяном тракте, их влияние на работу оборудования.

Для студентов, обучающихся по специальностям «Технология воды и топлива на тепловых и атомных электрических станциях», «Атомные электрические станции и установки», «Тепловые электрические станции». Может быть полезным для инженерно-технических работников химических цехов ТЭС и АЭС.

УДК 621.311.22 + 621.311.25 : 621.384

ББК 31.37 + 31.47

ISBN 978-5-7046-2433-2

© Национальный исследовательский университет «МЭИ», 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	9
Глава 1. ПОСТУПЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПАРОВОДЯНОЙ ТРАКТ ТЭС И АЭС И ОСНОВНЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	11
Контрольные вопросы.....	16
Список использованной литературы.....	16
Глава 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОРРОЗИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	17
2.1. Общие положения.....	17
2.2. Электрохимическая коррозия.....	19
2.3. Влияние внутренних и внешних факторов на коррозию.....	27
2.4. Основные коррозионные процессы в пароводяном тракте ТЭС и АЭС.....	37
Контрольные вопросы и задачи.....	49
Список использованной литературы.....	50
Глава 3. ОБРАЗОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА.....	52
3.1. Факторы, влияющие на образование защитных пленок.....	52
3.2. Диаграммы состояний для соединений меди и железа в воде.....	58
Контрольные вопросы и задачи.....	63
Список использованной литературы.....	64
Глава 4. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ В ПАРОВОДЯНОМ ТРАКТЕ ТЭС И АЭС. ОБРАЗОВАНИЕ ПАРОВЫХ РАСТВОРОВ МАЛОЛЕТУЧИХ ПРИМЕСЕЙ.....	65
4.1. Общие положения.....	65
4.2. Изменение свойств H_2O	67
4.3. Образование паровых растворов.....	70
4.4. Зависимость растворимости веществ от плотности растворителя.....	74
Контрольные вопросы.....	83
Список использованной литературы.....	84
Глава 5. ПОСТУПЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ИЗ КИПЯЩЕЙ ВОДЫ В НАСЫЩЕННЫЙ ПАР.....	85
5.1. Загрязнение насыщенного пара вследствие механического уноса.....	85
5.2. Физико-химические основы распределения примесей между кипящей водой и насыщенным паром....	87
Контрольные вопросы и задачи.....	101
Список использованной литературы.....	103

Глава 6. ПОВЕДЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПАРОВОДЯНОМ ТРАКТЕ ТЭС и АЭС И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РАБОТУ ОБОРУДОВАНИЯ.....	104
6.1. Поступление органических примесей в пароводяной тракт ТЭС и АЭС.....	104
6.2. Термическое разложение органических примесей в пароводяном тракте.....	109
6.3. Загрязнение пара органическими примесями.....	118
6.4. Поведение органических примесей в зоне фазового перехода паровых турбин.....	120
Контрольные вопросы и задачи.....	122
Список использованной литературы.....	123
Глава 7. ПОВЕДЕНИЕ ГАЗОВ, РАСТВОРЕННЫХ В ВОДЕ.....	125
7.1. Основные расчетно-теоретические зависимости.....	125
7.2. Поведение растворенных газов при деаэрации питательной воды и конденсации водяного пара.....	138
Контрольные вопросы и задачи.....	140
Список использованной литературы.....	141
Глава 8. ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПАРОВОДЯНОМ ТРАКТЕ ТЭС И АЭС.....	142
8.1. Образование отложений, состоящих из соединений каль- ция и магния, на теплопередающих поверхностях нагрева	142
8.2. Условия образования отложений продуктов коррозии конструкционных материалов на теплопередающих поверхностях оборудования ТЭС и АЭС.....	145
8.3. Поведение примесей в турбинах, работающих на перегретом паре.....	155
8.3.1. Образование отложений в проточной части турбин	155
8.3.2. Образование первичного конденсата и жидких плёнок на поверхности лопаток турбин.....	163
8.4. Поведение примесей в турбинах, работающих на насыщенном паре.....	171
Контрольные вопросы и задачи.....	174
Список использованной литературы.....	176
Глава 9. ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ТЭС С ПРЯМОТОЧНЫМИ КОТЛАМИ.....	177
9.1. Общие положения.....	177
9.2. Гидразинно-аммиачный водно-химический режим.....	180
9.3. Окислительные водно-химические режимы.....	186
9.4. Водно-химические режимы на ТЭС ультрасверхкритических параметров.....	192
Контрольные вопросы и задачи.....	199
Список использованной литературы.....	201

Глава 10. ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ТЭС С БАРАБАННЫМИ КОТЛАМИ.....	203
10.1. Общие положения.....	203
10.2. Предотвращение образования отложений кальция и магния в котлах.....	207
10.3. Использование фосфатов и NaOH для обработки котловой воды.....	214
10.4. Кислотно-фосфатная коррозия и растворение защитной пленки магнетита.....	221
10.5. Использование комплексонов для коррекции водно-химического режима барабанных котлов.....	230
10.6. Кислородный водно-химический режим.....	235
10.7. Использование полиаминов для коррекции водно-химического режима барабанных котлов.....	238
10.8. Реагенты, используемые для уменьшения количества отложений продуктов коррозии железа и меди в барабанных котлах.....	247
10.8.1. Применение гексаметофосфата натрия.....	247
10.8.2. Применение гидразина для предотвращения железоокисного накипеобразования.....	250
Контрольные вопросы и задачи.....	252
Список использованной литературы.....	253
Глава 11. ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ С ПАРОГАЗОВЫМИ УСТАНОВКАМИ.....	255
11.1. Основные тепловые схемы парогазовых установок....	255
11.2. Водно-химические режимы котлов-утилизаторов на ТЭС с ПГУ.....	260
11.3. Основные проблемы при эксплуатации котлов – утилизаторов на ТЭС с ПГУ.....	273
Контрольные вопросы и задачи.....	278
Список использованной литературы.....	280
ГЛАВА 12. ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ.....	281
12.1. Водно-химические режимы двухконтурных атомных электростанций.....	281
12.1.1. Схема энергоблока АЭС с реакторами ВВЭР-1000.....	281
12.1.2. Водно-химический режим первого контура.....	282
12.1.3. Водно-химический режим второго контура.....	292
12.2. Водно-химические режимы одноконтурных атомных электростанций.....	303
Контрольные вопросы и задачи.....	319
Список использованной литературы.....	319

Глава 13. УДАЛЕНИЕ ОТЛОЖЕНИЙ ИЗ ПАРОВОДЯНОГО ТРАКТА ТЭС И АЭС.....	321
13.1. Основные принципы химических промывок поверхностей нагрева паровых котлов.....	321
13.2. Химическая промывка котлов.....	323
13.3. Основные реагенты, используемые для удаления отложений из котлов.....	327
13.4. Очистка турбин от отложений.....	329
13.5. Отмывка парогенераторов от отложений.....	336
13.5.1. Химическая отмывка парогенератора в период останова.....	336
13.5.2. Химическая отмывка парогенератора при рабочих параметрах.....	337
Контрольные вопросы и задачи.....	337
Список использованной литературы.....	338
Глава 14. КОНСЕРВАЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ.....	339
14.1. Консервация котлов.....	339
14.2. Основные методы консервации котлов-утилизаторов на ТЭС с ПГУ.....	349
14.2.1. Сухая консервация.....	351
14.2.2. Влажная консервация.....	353
14.2.3. Консервация с использованием газообразного азота.....	354
14.3. Консервация второго контура на АЭС с реакторами ВВЭР.....	355
14.4. Консервация паровых турбин.....	356
Контрольные вопросы.....	357
Список использованной литературы.....	358
Глава 15. ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ТЕПЛОВЫХ СЕТЕЙ	360
Контрольные вопросы и задачи.....	365
Список использованной литературы.....	366
Глава 16. ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ СИСТЕМ ОХЛАЖДЕНИЯ КОНДЕНСАТОРОВ ПАРОВЫХ ТУРБИН.....	367
Контрольные вопросы и задачи.....	371
Список использованной литературы.....	372
Глава 17. ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ СИСТЕМЫ ОХЛАЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОГЕНЕРАТОРОВ ПАРОВЫХ ТУРБИН	373
Контрольные вопросы и задачи.....	380
Список использованной литературы.....	381

ВВЕДЕНИЕ

Надёжность и экономичность работы оборудования тепловых и атомных электростанций зависит от многих факторов и в значительной степени определяется содержанием и составом примесей в рабочем теле, т.е. в воде и водяном паре. Примеси, содержащиеся в природных водах, которые являются источником водоснабжения на тепловых (ТЭС) и атомных (АЭС) электростанциях, несмотря на использование современных методов обработки, поступают в пароводяной тракт, что приводит к образованию отложений на поверхностях оборудования и коррозионным повреждениям. Кроме того, в процессе парообразования в десятки раз происходит повышение концентрации отдельных примесей, которые необходимо удалять из пароводяного тракта, и также изменяется их состав, например, органических примесей, что необходимо учитывать при выборе способов обработки питательной и котловой воды.

С повышением параметров теплоносителя (воды и водяного пара) изменяются его свойства, влияющие на процессы коррозии и образование отложений. Кроме того, переход на сверхкритические параметры (давление 30 МПа и температура перегретого пара 700 – 730°C) требуют пересмотра конструкционных материалов, которые могут использоваться при таких параметрах, особенно в области перегретого пара, а следовательно, разработки новых водно-химических режимов и требований к качеству воды и водяного пара.

По данным зарубежных исследований коррозия и образование отложений в пароводяном тракте ТЭС и АЭС являются основными причинами повышения стоимости пара и электроэнергии. Самая высокая составляющая стоимости – стоимость возмещения пара и электроэнергии во время простоев оборудования по причине повреждений – непрерывно повышается. Это связано с увеличением стоимости энергоносителей и необходимостью повышения требований к качеству воды и пара для обеспечения надёжности и экономичности работы ТЭС и АЭС.

Поэтому основными задачами организации водно-химических режимов (ВХР) на ТЭС и АЭС являются предотвращение и снижение скорости коррозии конструкционных материалов и образование отложений.

Одной из задач, вытекающих из указанных проблем, является определение основных нормируемых показателей качества воды и пара и их значений, позволяющих получать наиболее полную информацию о процессах, протекающих в пароводяном тракте ТЭС и АЭС, в частности, о вероятности протекания процессов коррозии и образования отложений не только в стационарном режиме работы оборудования. Поэтому требуется с высокой точностью определять нормируемые показатели качества воды и пара с использованием имеющегося приборного оборудования. Для оценки качества ведения ВХР в настоящее время достаточно широко используются экспертные системы, позволяющие количественно прогнозировать вклад различных показателей работы электростанции, в том числе ВХР, в надёжность работы ТЭС и АЭС. В основе этих систем используются показатели, которые измеряются непрерывно с помощью автоматических приборов.

Таким образом, задача организации ВХР является комплексной и учитывает не только подготовку теплоносителя и его качество, но и общестанционные вопросы, например, режимы работы оборудования. Поэтому в данном учебнике последовательно будут рассмотрены основные процессы, протекающие в пароводяном тракте ТЭС и АЭС, основные задачи, возникающие при эксплуатации определённого типа оборудования и способы их решения для повышения надёжности и экономичности работы ТЭС и АЭС.

Учебник предназначен для студентов, обучающихся по направлению 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника» по курсам «Водно-химические режимы ТЭС и АЭС» и «Специальные вопросы организации водно-химического режима теплоэнергетических установок».

Глава 1. ПОСТУПЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПАРОВОДЯНОЙ ТРАКТ ТЭС И АЭС И ОСНОВНЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В пароводяной тракт ТЭС и АЭС непрерывно поступают различные примеси, которые приводят к снижению экономичности и надежности работы энергетического оборудования. Наличие примесей в пароводяном тракте может приводить как к интенсификации коррозии конструкционных материалов, так и к образованию отложений на поверхностях оборудования.

Одним из путей поступления примесей в пароводяной тракт ТЭС и АЭС являются неплотности в конденсаторах турбин и в сетевых подогревателях, обуславливающие попадание охлаждающей или сетевой воды в конденсат пара. Состав примесей, поступающих с присосами в конденсаторах турбин, зависит от источника водоснабжения, используемого для охлаждения конденсатора, и может колебаться в широком диапазоне. В связи с тем, что в охлаждающей воде содержатся соединения кальция, магния, кремниевая кислота, в области высоких температур возможно образование трудно растворимых соединений. Кроме того, при использовании воды поверхностных источников, в пароводяной тракт ТЭС и АЭС поступают органические соединения, которые подвергаются термолизу с образованием коррозионно-активных соединений (углекислота, уксусная, муравьиная и другие органические кислоты).

В пароводяной тракт ТЭС и АЭС примеси могут поступать с добавочной водой, которая используется для восполнения потерь, вызванных утечками пара и воды, а также отбором пара на производственные нужды. Концентрация и состав примесей, поступающих с добавочной водой, зависят от способа подготовки добавочной воды, который определяется типом и эксплуатационными параметрами энергетического оборудования.

Одним из источников поступления примесей является коррозия конструкционных материалов, из которых изготовлено оборудование ТЭС и АЭС (углеродистые, легированные и аустенитные стали, сплавы на основе меди, алюминия, циркония). Относи-

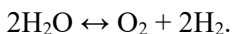
тельно небольшая часть продуктов коррозии находится в растворенном состоянии. Основное их количество содержится в виде коллоидов или частиц различной степени дисперсности, которые отлагаются на обогреваемых поверхностях оборудования. Под слоем отложений происходит упаривание воды, приводящее к интенсификации коррозии. Отложения вызывают повышение температуры поверхности нагрева и ухудшение теплопередачи, что снижает прочность металла и экономичность электростанции.

В процессе работы оборудования в теплоноситель могут попадать масла, в частности, через подшипники турбины. Масла – органические соединения, которые подвержены термическому разложению, приводящему к образованию коррозионно-активных примесей.

Теплоноситель может загрязняться также в результате присоса воздуха в сальниках насосов, в результате чего в воде повышается концентрация кислорода и углекислоты.

К числу примесей, поступающих в пароводяной тракт ТЭС и АЭС, относятся реагенты, которые используются для коррекции водно-химического режима. Дозирование корректирующих реагентов имеет целью свести к минимуму коррозию и образование отложений. Количество и состав реагентов определяется эксплуатационными параметрами и типом оборудования, а также конструктивными материалами, из которых изготовлено оборудование.

На АЭС под действием радиационно-химических процессов может происходить изменение состава примесей в воде в самом реакторе. Например, под действием радиационного излучения происходит радиолиз воды с образованием атомарного кислорода и водорода в соответствии с реакцией



В результате этого процесса в воде появляются новые компоненты, которые влияют на процессы коррозии.

Кроме того, при нарушении плотности оболочек теплообменников элементов реакторов теплоноситель (реакторная вода) будет обогащаться продуктами деления ядерного топлива

В таблице 1.1 приведены основные источники поступления примесей в пароводяной тракт ТЭС и АЭС.

**Основные источники поступления примесей
в пароводяной тракт ТЭС и АЭС**

Источник загрязнения	Характеристика загрязнения
Неплотности в конденсаторах и сетевых подогревателях	Соединения, содержащиеся в охлаждающей или сетевой воде: соединения кальция, магния, натрия, кремневая кислота, органические соединения
Добавочная вода	Соединения натрия, кремневая кислота, органические соединения
Коррозия оборудования пароводяного тракта	Соединения железа, меди, цинка, никеля, алюминия и других конструкционных материалов
Подшипники	Масла
Присосы в сальниках насосов	Углекислота, кислород
Реагенты, используемые для коррекции водно-химического режима	Зависит от типа энергетического оборудования, эксплуатационных параметров и конструкционных материалов
Нарушение плотности оболочек тепловыделяющих элементов реактора АЭС	Продукты деления ядерного топлива
Радиационно-химические процессы	Зависит от типа реактора и водно-химического режима

В качестве конструкционных материалов тепловых электростанций наибольшее распространение имеют обычные углеродистые стали перлитного класса. Из этих сталей изготавливаются конденсатный и питательный тракты, поверхности нагрева экономайзеров и экраны котлов, их опускные системы и соединительные трубопроводы, барабаны и коллекторы котлов.

Стали перлитного и ферритного классов, легированные главным образом молибденом или молибденом и хромом, применяются для парообразующих поверхностей котлов сверхвысоких и закритических давлений и для пароперегревателей, работающих при высоких температурах. Для пароперегревателей сверхвысоких и особенно сверхкритических параметров применяются нержавеющие аустенитные стали, высоколегированные хромом и никелем с присадкой титана, а иногда вольфрама или ванадия. Эти же стали в связи с их высокой коррозионной стойкостью нашли наиболее широкое применение в качестве конструкционных материалов для первых контуров ядерных энергетических

установок с водным теплоносителем. Из этих сталей изготавливаются поверхности нагрева парогенераторов, соединительные трубопроводы и циркуляционные насосы, а в некоторых случаях и оболочки тепловыделяющих элементов.

В настоящее время в ряде стран выработка электроэнергии производится на ТЭС сверхкритических параметров, работающих при давлениях 30 МПа и температурах пара выше 650°C [1]. При таких высоких температурах пара требуются сплавы на основе никеля, которые могут выдерживать температуры более 700°C. К этим сплавам относится модифицированная версия сплава инконель 617, а также новый сплав инконель 740, которые могут работать при температурах 700°C и давлении до 34 МПа.

В воде при высоких температурах стали подвержены не только общей коррозии, но и другим видам коррозионных повреждений, в частности, коррозионному растрескиванию под напряжением и питтинговой коррозии. Поэтому при выборе конструкционных материалов, работающих при сверхвысоких температурах и давлениях, необходимо учитывать все виды коррозионных повреждений.

В таблице 1.2 приведены данные по составу конструкционных материалов для изготовления котельного оборудования на ТЭС сверхкритических параметров [2].

Таблица 1.2

Конструкционные материалы для изготовления котельного оборудования на ТЭС сверхкритических параметров [2]

Название сплава	Состав сплава	Область применения
210С, 106С	Углеродистая сталь	Трубы экономайзера, трубопроводы, подогреватели
T12	1Cr-0,5Mo	Котельные трубы
T22	2,25Cr-1Mo	Экранные трубы, промежуточный пароперегреватель
T23	2,25Cr-1,6W-V-Nb	Экранные трубы, промежуточный пароперегреватель
T91	9Cr-1Mo-V	Экранные трубы, промежуточный пароперегреватель
T92	9Cr-2W	Экранные трубы, промежуточный пароперегреватель, трубопроводы
347 HFG	18Cr-10Ni-Nb	Пароперегреватель, промежуточный пароперегреватель

Название сплава	Состав сплава	Область применения
310 HCbN	25Cr-20Ni-Nb-N	Пароперегреватель, промежуточный пароперегреватель
Super 304H	18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N	Пароперегреватель, промежуточный пароперегреватель, трубопроводы, подогреватели
617	55Ni-22Cr-9Mo-12Co-Al-Ti	Пароперегреватель, промежуточный пароперегреватель, трубопроводы, подогреватели
230	57Ni-22Cr-14W-2Mo-Al	Пароперегреватель, промежуточный пароперегреватель, трубопроводы, подогреватели
740H	50Ni-25Cr-20Co-2Ti-2Nb-V-Al	Пароперегреватель, промежуточный пароперегреватель, трубопроводы, подогреватели
282	58Ni-10Cr-8,5Mo-2,1Ti-1,5Al	Трубопроводы, подогреватели

На атомных электростанциях в зависимости от технологического цикла используются различные конструкционные материалы: углеродистые стали перлитного класса; аустенитные нержавеющие стали; циркониевые сплавы, которые являются одним из распространённых материалов оболочек тепловыделяющих элементов из-за их высокой коррозионной стойкости и обладающих благоприятными ядерными характеристиками: они имеют малое сечение захвата нейтронов; сплавы на основе алюминия также используются для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов. Сплавы на основе меди используются для изготовления трубок конденсаторов.

Стали с высоким содержанием кобальта (стеллит) являются эрозионно-коррозионно стойкими и поэтому часто применяются для изготовления лопаток паровых турбин, работающих в области влажного пара.

Трубная система конденсаторов паротурбинных установок в основном изготавливается из медьсодержащих сплавов (чаще всего из латуни, реже – из мельхиора). На некоторых ТЭС и АЭС, особенно в тех случаях, когда для охлаждения пара в конденсаторах используется морская вода, трубная система конденсаторов изготавливается из сплавов титана. Сплавы титана также рекомендуется использовать в трубной системе конденсаторов на ТЭС с парогазовыми установками.

Контрольные вопросы

1. Какие основные пути поступления соединений кальция и магния в пароводяной тракт ТЭС и АЭС?
2. Как поступают органические примеси в пароводяной тракт ТЭС и АЭС?
3. Влияет ли способ подготовки добавочной воды на загрязнение питательной воды?
4. Какие основные пути поступления примесей в пароводяной тракт ТЭС и АЭС?
5. Чем различаются составы примесей, поступающих в пароводяной тракт ТЭС и АЭС?
6. Как влияет тип оборудования на выбор конструкционных материалов в пароводяном тракте ТЭС и АЭС?
7. Какие процессы необходимо учитывать при выборе конструкционных материалов для ТЭС ультрасверхкритических параметров?
8. Можно ли заменить нержавеющей сталь на углеродистую в пароперегревателях, работающих при температурах выше 500 °С? Ответ объяснить.
9. Почему, если для охлаждения пара в конденсаторах используется морская вода, трубная система конденсаторов изготавливается из сплавов титана?
10. Какие конструкционные материалы используются для изготовления тепловыделяющих элементов на АЭС и какими свойствами они должны обладать?

Список использованной литературы

1. Blum, R. Benefite of Advanced Steam Power Plants / R. Blum, J. Hald // Proc. Materials for Adv. Power Eng. – 2002. – 1009–1016.
2. Weitzel, P.S. Steam Generator for Advanced Ultra – Supercritical Power Plants 700 to 760°C / P.S. Weitzel // ASME 2011 Power Conference. – 2011. – Denver, Colorado. – 12–14 July. – TP BR-1852.

Глава 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОРРОЗИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. Общие положения

Коррозия оборудования на ТЭС и АЭС является одним из основных факторов, снижающих надёжность и эффективность работы оборудования. По зарубежным данным остановы оборудования по причине коррозионных повреждений приводят к повышению стоимости получения электроэнергии на миллионы долларов США в год (1,2). Коррозионные процессы протекают как в водной, так и в паровой среде. Интенсивность их протекания зависит от многих факторов, в частности, от используемых в паро-водяном тракте конструкционных материалов.

Коррозией называется разрушение металлов или сплавов вследствие физико-химических процессов на границе раздела «металл–среда». Различают два вида коррозии: химическую и электрохимическую. К *химической коррозии* относятся химические реакции, разрушающие металл и протекающие на его поверхности без возникновения электрического тока. Например, металлы могут подвергаться химической коррозии при взаимодействии с сухими газами и некоторыми жидкими органическими соединениями, не проводящими электрический ток. Примером химической коррозии может служить разрушение сталей при их контакте с перегретым паром



К *электрохимической коррозии* относятся все электрохимические реакции, разрушающие металл и протекающие на его поверхности с возникновением электрического тока между отдельными участками. Металлы подвергаются электрохимической коррозии под воздействием различных растворов электролитов, главным образом водных растворов солей, щелочей и кислот.

Как правило, коррозия металлов носит чисто электрохимический характер лишь в растворах электролитов, в частности, в воде при невысоких температурах. Для условий эксплуатации

теплосилового оборудования ТЭС и АЭС при высоких температурах характерен смешанный тип коррозии.

Различают следующие формы коррозии, при которой происходит повреждение металла (рис. 2.1):

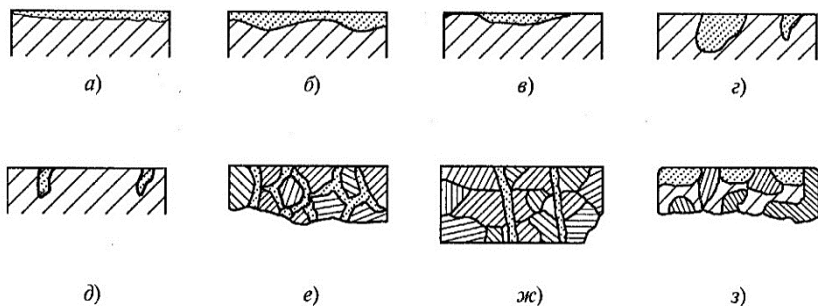


Рис. 2.1. Формы коррозии металлов:

а, б – соответственно равномерная и неравномерная;
в – ж – местная соответственно пятнами, язвенная, точечная,
межкристаллитная и транскристаллитная; з – избирательная

1. *Общая коррозия*, при которой процесс распространяется по всей или почти по всей поверхности корродирующего металла. Основными видами этой коррозии являются:

– равномерная общая коррозия, протекающая примерно с одинаковой скоростью по всей поверхности корродирующего металла (рис. 2.1, а);

– неравномерная общая коррозия, протекающая с различной скоростью на различных участках поверхности металла (рис. 2.1, б).

2. *Местная коррозия*, при которой процесс протекает на отдельных участках поверхности металла. Основными видами этой коррозии являются:

- коррозия пятнами (рис. 2.1, в);
- язвенная коррозия (рис. 2.1, г);
- точечная коррозия, при которой диаметр язвин равен 0,2–1 мм (рис. 2.1, д);
- межкристаллитная коррозия, при которой разрушение металла происходит по границам кристаллов (рис. 2.1, е);

• транскристаллитная коррозия, при которой разрушение металла приводит к образованию трещин, проходящих через кристаллы (рис. 2.1, ж).

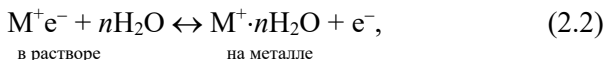
3. *Избирательная коррозия*, при которой процесс протекает на поверхности сплавов с избирательным разрушением одного из металлов, причем характер разрушений может быть различным (рис. 2.1, з).

Состояние большинства технически важных металлов в водных растворах является термодинамически неустойчивым. Поэтому для выяснения возможности протекания коррозионных процессов и для оценки устойчивости конструкционных материалов необходимо учитывать термодинамику процессов и их скорость, т.е. кинетику. *Скорость коррозии* может быть выражена убылью массы разрушенного металла, г/м²ч, или глубиной проникновения повреждений в толщу металла, мм/год. Общая оценка коррозионной стойкости металлов и сплавов производится по 10-бальной шкале. При скорости коррозии 0,001–0,005 мм/год (0,0009–0,0045 г/м²ч) металл относится к типу стойких. При скорости коррозии 0,5 мм/год (0,45 г/м²ч) металл коррозионно не устойчив.

2.2. Электрохимическая коррозия

При электрохимической коррозии протекают два взаимосвязанных, но в определенной степени самостоятельных процесса: анодный и катодный.

Анодный процесс – окисление металла с переходом его ионов в раствор и накоплением эквивалентного количества электронов в металле



где M^+e^- – атомы металла; $M^+ \cdot nH_2O$ – гидратированные ионы металла; e^- – электроны.

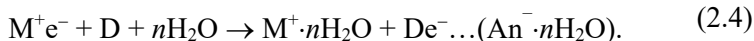
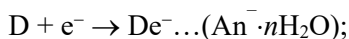
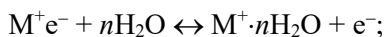
Каждый ион металла электростатически связан с электроном в полусвободную пару, называемую (в отличие от атома и иона) ион-атомом (M^+e^-).

Катодный процесс – ассимиляция избыточных электронов, накопленных в результате анодного процесса на поверхности твердой фазы, деполяризаторами (частицами-окислителями). Процесс протекает в растворе электролита на катоде

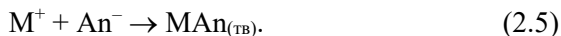


где D , De^- – частицы-деполяризаторы (атомы, молекулы, ионы); $An^- \cdot nH_2O$ – анионы, возникшие в результате гидратации восстановленных частиц-деполяризаторов.

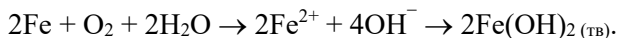
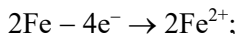
Баланс анодной и катодной реакций дает токообразующую реакцию, которая является причиной коррозии



Взаимодействие образовавшихся ионов может привести к возникновению твердой фазы продуктов коррозии



Пример:



Молекулы воды, участвующие в гидратации ионов, в написанных уравнениях опущены.

Анодный и катодный процессы могут протекать одновременно на одном и том же участке поверхности металла, чередуясь лишь во времени (гомогенный механизм). Однако в большинстве случаев эти процессы разделены пространственно, локализуясь на различных участках поверхности (гетерогенный механизм). При этом с анодного участка при коррозии электроны перетекают на катодный участок, а ионы металла переходят в раствор (анодное растворение металла). На катодном участке происходит передача электронов частицам-деполяризаторам, находящимся в растворе, которые при этом восстанавливаются, а сам металл катодного участка защищается от окисления. Таким образом, при коррозии на поверхности металлов и сплавов возникают коррозионные

микропары, т.е. микрогальванические элементы, характеризующиеся разностью потенциалов. Упрощённая схема этого процесса приведена на рис 2.2.

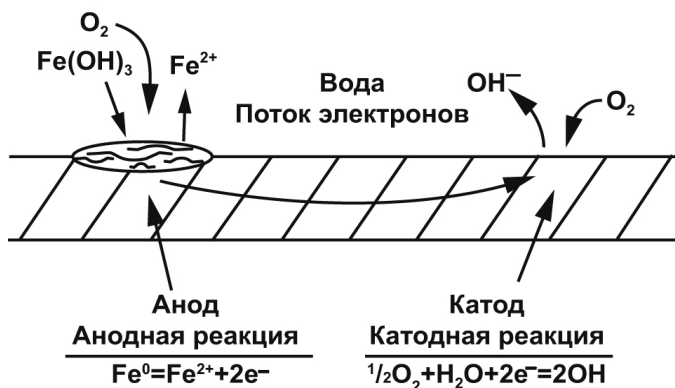


Рис. 2.2. Упрощённая схема электрохимической коррозии железа в воде [2]

Металлы обладают особым типом связи частиц в кристаллической решетке: в узлах решетки расположены ионы металлов, валентные электроны находятся в свободном движении в решетке. Количество положительно заряженных ионов и количество полу-свободных электронов, содержащихся в металле, находятся в эквивалентном соотношении (равновесии). При нарушении этого равновесия металл приобретает положительный или отрицательный заряд. При погружении металла в воду, в раствор электролита или при конденсации влаги на его поверхности происходит гидратация ионов металла, сопровождаемая выделением энергии из системы ($-E_T$). На разрыв связи между ионом металла и электроном должна быть затрачена энергия извне ($+E_M^+e^-$). За счет энергии гидратации возможен переход некоторого количества ионов металла в раствор и накопление эквивалентного числа электронов в металле. При этом металл заряжается отрицательно, раствор – положительно, и на границе «металл–раствор» образуется *двойной электрический слой*, состоящий из катионов металла в растворе и избытка электронов на металле.

По мере перехода катионов металла в раствор и накопления отрицательных зарядов на поверхности металла стимулируется

процесс перехода ионов металла из раствора в кристаллическую решетку. Постепенно на границе «металл–раствор» устанавливается равновесие



Чем активнее металл, т.е. чем больше он способен к участию в электрохимической реакции, тем более вправо смещено равновесие и тем выше отрицательный заряд металла относительно раствора. Двойной электрический слой данной системы характеризуется скачком потенциала, называемым *электродным потенциалом* металла ε .

Для определения электродного потенциала составляется гальваническая цепь из электрода, изготовленного из исследуемого металла, и электрода сравнения и измеряется электродвижущая сила цепи (ЭДС). В качестве электрода сравнения используется *стандартный водородный электрод*, электродный потенциал которого принимается равным нулю при температуре 25 °С и давлении $1,01 \cdot 10^5$ Па. Однако в качестве стандартного электрода можно использовать любой другой электрод, потенциал которого относительно водородного электрода известен, например, хлор-серебряный. Так как ЭДС равна разности потенциалов, а потенциал электрода сравнения известен, электродный потенциал исследуемого электрода вычисляется по уравнению

$$\varepsilon = \text{ЭДС} = \varepsilon_K - \varepsilon_A, \quad (2.7)$$

где ε_K – электродный потенциал электрода, на котором протекает катодный процесс и который в цепи является положительным электродом; ε_A – электродный потенциал электрода, на котором протекает анодный процесс и который в цепи является отрицательным электродом.

Таким образом, электродный потенциал исследуемого электрода можно рассчитать, если измерена ЭДС в цепи его с электродом сравнения и известен знак его заряда в этой цепи.

Стандартные электродные потенциалы элементов ε^0 , т.е. электродные потенциалы элементов, измеренные относительно стандартного водородного электрода, располагаются обычно в виде ряда напряжения, приведенного в табл. 2.1. Лишь элементы со стандартным электродным потенциалом, более отрицательным, чем у водорода ($\varepsilon^0 < 0$), способны в стандартных условиях восстанавливать H^+ в H_2 (выделять H_2 из водных растворов).

Стандартные электродные потенциалы элементов

Электрод	ϵ^0 , В	Электрод	ϵ^0 , В	Электрод	ϵ^0 , В
Li/Li ⁺	-3,02	Cr/Cr ³⁺	-0,509	Cu/Cu ²⁺	+0,337
Ba/Ba ²⁺	-2,96	Fe/Fe ²⁺	-0,44	Cu/Cu ⁺	+0,522
Sr/Sr	-2,95	Cd/Cd ²⁺	-0,4	Hg/Hg ²⁺	+0,793
K/K ⁺	-2,92	Co/Co ²⁺	-0,255	Ag/Ag ⁺	+0,808
Ca/Ca ²⁺	-2,8	Ni/Ni ²⁺	-0,25	ОН ⁻ /O ₂	+0,40
Na/Na ⁺	-2,71	Sn/Sn ²⁺	-0,14	I ⁻ /I ₂ (т)	+0,58
Mg/Mg ²⁺	-2,35	Pb/Pb ²⁺	-0,13	Br ⁻ /Br ₂	+1,08
Mn/Mn ²⁺	-1,1	Sn/Sn ⁴⁺	-0,05	Cl ⁻ /Cl ₂	+1,36
Zn/Zn ²⁺	-0,76	Fe/Fe ³⁺	-0,04	F ⁻ /F ₂	+1,9

На рисунке 2.3 представлена общая схема электрохимической коррозии.

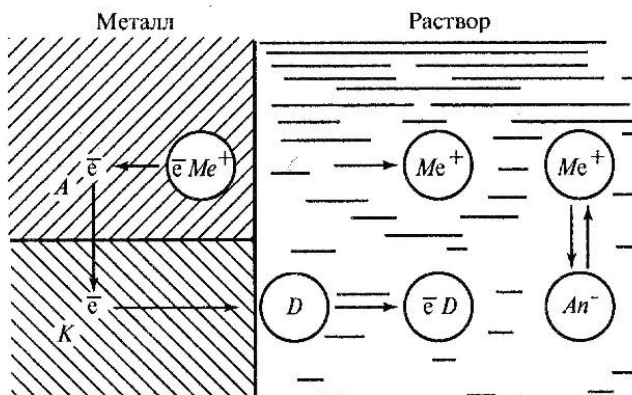


Рис. 2.3. Общая схема электрохимической коррозии

С анодной зоны А ионы металла M^+ переходят в раствор, электроны переходят на катодную зону К, т.е. на участок металла с более положительным электродным потенциалом или на включение в металл, являющееся проводником. Следствием электрохимической коррозии является: накопление ионов металла M^+ вблизи анодного участка; накопление анионов An^- вблизи катодного участка; диффузия анионов An^- к анодному участку; взаимодействие ионов M^+ и An^- , сопровождающееся образованием гидроксида металла. Если

анодный и катодный участки являются микроучастками, возможно образование сплошной пленки из продуктов коррозии, практически покрывающей всю поверхность металла.

ЭДС определяется разностью потенциалов катодной и анодной зоны в соответствии с уравнением 2.7. Электродный потенциал анодной зоны определяет восстановительную активность данного металла; электродный потенциал катодной зоны определяет окислительную активность газового электрода, возникающего на его поверхности.

Указанные процессы приводят к *поляризации* коррозионного элемента, т.е. к уменьшению разности электродных потенциалов. Различают анодную и катодную поляризацию.

Анодная поляризация – смещение электродного потенциала анодного участка в положительную сторону при протекании через него тока, при этом потенциал становится более положительным. *Катодная поляризация* – смещение электродного потенциала катодного участка в отрицательную сторону при протекании через него электрического тока. Основными причинами поляризации являются:

на аноде:

- накопление ионов M^+ вблизи анодного участка (концентрационная поляризация);
- образование плотных защитных пленок из продуктов коррозии;
- *пассивация* металла, т.е. снижение способности металла к участию в электрохимической реакции;

на катоде:

- уменьшение концентрации частиц-деполяризаторов (концентрационная поляризация);
- затруднение выделения водорода или ионизация кислорода.

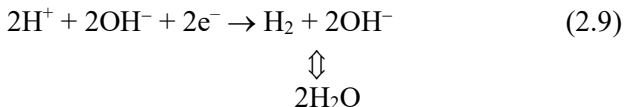
Снижение поляризации или восстановление ЭДС называется *деполяризацией*.

Практически деполяризаторами являются чаще всего ионы водорода и молекулярный кислород, растворенный в воде. Концентрация ионов водорода может увеличиваться при растворении в воде свободной углекислоты в соответствии с реакцией

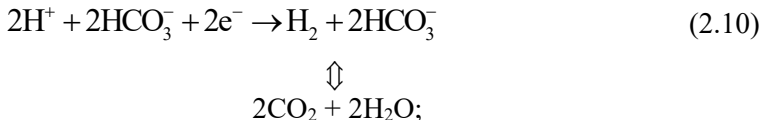


Для катодной зоны характерны следующие виды деполяризации:

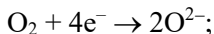
– водородная деполяризация



или



– кислородная деполяризация



Поскольку электродный потенциал кислорода всегда более положителен, молекула O_2 является лучшим окислителем, чем ион H^+ . Поэтому кислородная деполяризация преобладает даже в кислой среде. Водородная деполяризация характерна для кислых сред ($\text{pH} \leq 4$). В нейтральных и щелочных растворах коррозии подвергаются только наиболее активные металлы, при этом, водород вытесняется из раствора. Однако с повышением температуры вероятность водородной деполяризации увеличивается как в нейтральных, так и в щелочных средах, так как повышается активность металлов, и возрастает ионное произведение воды.

При водородной деполяризации на катодных участках происходят последовательно следующие процессы:

- а) $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}$ – образование атомов H ;
- б) $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ – образование молекул H_2 ;
- в) образование пузырьков газа H_2 ;
- г) отделение пузырьков газа H_2 от поверхности металла.

Как правило, на водородную деполяризацию оказывает влияние скорость процесса «в» и «г», так как в кислой области концентрация ионов водорода достаточна для образования пузырьков H_2 , и кроме того, они очень подвижны и легко перемещаются к катоду.

Деполаризаторами при коррозии могут являться также положительные ионы металлов, способные восстанавливаться на катодной зоне в присутствии ионов H^+ , например, ион меди



Анодными деполаризаторами являются все примеси, мешающие образованию защитной пленки на анодной зоне. Например, CO_2 , ионы Cl^- и SO_4^{2-} , присутствующие в воде, замедляют образование плотной и равномерной пленки оксидов железа на поверхности стали.

В заключение можно еще раз подчеркнуть, что принципиальную возможность электрохимической коррозии можно определить, сопоставляя потенциалы анодной и катодной реакций. Так как $E = \epsilon_K - \epsilon_A$, то для осуществления электрохимической коррозии обязательно выполнение условия $E > 0$, и следовательно, $\epsilon_K > \epsilon_A$: чем больше разность этих величин, тем больше вероятность коррозии.

Так, например, сопоставляя потенциалы различных катодных реакций, приведенные в табл. 2.2, можно сделать вывод, что коррозия железа при деполаризации кислородом должна протекать очень активно и неактивно – при деполаризации ионами водорода в нейтральной среде. Средняя активность коррозии будет наблюдаться при деполаризации гидроксидами меди $Cu(OH)_2$ и железа $Fe(OH)_3$.

Таблица 2.2

Потенциалы некоторых катодных и анодных реакций

Катодные реакции в нейтральной среде	ϵ^0 , В	Анодные реакции	ϵ^0 , В
$O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$	+0,8	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	-0,44
$2H^+ + 2OH^- + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0,23	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	-0,76
$Fe(OH)_3 + e^- \rightarrow Fe(OH)_2 + OH^-$	-0,15	$Cu \rightarrow Cu^+ + e^-$	+0,521
$Cu(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Cu + 2OH^-$	+0,19	$Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e^-$	+0,337
		$Cu^{2+} \rightarrow Cu^+ + e^-$	+0,153

При эксплуатации теплосилового оборудования всегда существуют условия для возникновения на его поверхности участков с различными потенциалами, что обуславливает наличие коррозионного тока, т.е. электрохимической коррозии. К таким условиям можно отнести:

- контакт различных металлов;
- гетерогенность поверхности металла;

- нарушение кристаллической решетки металла, в том числе в результате механических повреждений;
- неравномерность температурного поля;
- различие концентраций примесей в растворе, контактирующем с металлом;
- наличие отложений на поверхности металла;
- наличие различных напряжений на отдельных участках;
- действие магнитного поля, ультразвука и т.п.

2.3. Влияние внутренних и внешних факторов на коррозию

К внутренним факторам, влияющим на коррозию, относятся свойства и состояние самого металла – структура, наличие напряжений и т.п. К внешним факторам относятся состав примесей, содержащихся в воде и паре, температура, скорость движения и рН теплоносителя, тепловая нагрузка, наличие облучения.

Следствием многих факторов является пассивность металла. На рисунке 2.4 приведена анодная поляризационная кривая, иллюстрирующая пассивацию металла.

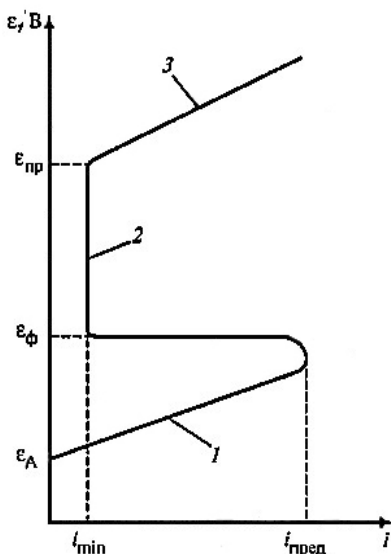


Рис. 2.4. Анодная поляризационная кривая

При погружении металла в раствор устанавливается отрицательный анодный потенциал металла ε_A в данной среде, электрический ток при этом отсутствует. Если искусственно повышать потенциал металла, то в системе возникает анодный ток, плотность которого i возрастает (отрезок 1). Такое возрастание плотности тока наблюдается только до тех пор, пока потенциал металла не будет повышен до некоторой, характерной для каждого отдельного металла, величины ε_f . Дальнейшее повышение потенциала металла приводит к резкому снижению плотности тока (от $i_{\text{пред}}$ до $i_{\text{мин}}$), которая сохраняется постоянной при продолжающемся повышении потенциала металла (отрезок 2).

Только при повышении потенциала металла до значения $\varepsilon_{\text{пр}}$ (потенциал пробоя) в системе снова наблюдается возрастание плотности тока (отрезок 3). Однако на этом участке в раствор поступают уже не ионы Fe^{2+} (если металлом является железо), как на участке 1, а ионы Fe^{3+} .

Описанные явления объясняются следующим. В области потенциалов $\varepsilon < \varepsilon_f$ металл находится в активном состоянии, и поэтому повышение потенциала ускоряет его растворение. При достижении потенциала ε_f происходит пассивация металла, объясняющаяся в основном образованием на металле плотной сплошной оксидной пленки, толщина которой зависит от типа металла: для углеродистой стали – $20\text{--}100 \text{ \AA}$, для хромистых сталей – $10\text{--}20 \text{ \AA}$. Пассивация металла сохраняется на всем участке изменения потенциала от ε_f до $\varepsilon_{\text{пр}}$, после чего происходит так называемый «пробой» защитной пленки.

Потенциал ε_f , при котором происходит пассивация металла, называют *Фляде-потенциалом*, или потенциалом активации, так как снижение потенциала металла до значения, меньшего ε_f , приводит к переходу металла из пассивного состояния в активное. Потенциал $\varepsilon_{\text{пр}}$ называется *потенциалом пробоя*. При $\varepsilon_A < \varepsilon_f$ металл активен и пассивация его невозможна; при $\varepsilon_{\text{пр}} > \varepsilon_A > \varepsilon_f$ пассивация при определенных условиях возможна.

Фляде-потенциал является функцией pH (рис. 2.5).

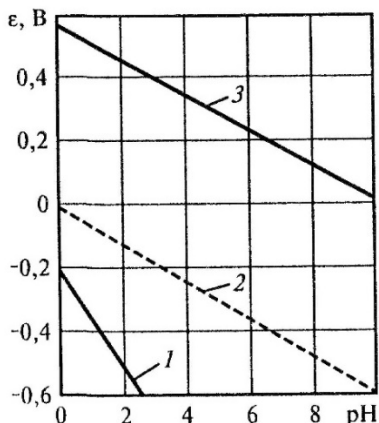


Рис. 2.5. Зависимость Фляде-потенциала железа, хрома и стандартного водородного потенциала от рН раствора:

1 – Фляде-потенциал хрома; 2 – стандартный водородный потенциал;
3 – Фляде-потенциал железа

Для железа (или углеродистой стали) линия стандартного водородного потенциала расположена ниже (и параллельно) линии Фляде-потенциала железа. Поэтому чистое железо и слаболегированные стали не могут быть устойчивыми при коррозии с чисто водородной деполяризацией. Значение Фляде-потенциала хрома на всем диапазоне рН ниже стандартного водородного потенциала, Поэтому добавление хрома к железу приводит к пассивации сплава. Например, Фляде-потенциал стали, содержащей примерно 18 % хрома, мало отличается от фляде-потенциала чистого хрома. Добавление в такой сплав еще и никеля приводит к дополнительному упрочнению оксидной пленки. Поэтому сталь, содержащая 18 % Cr, 8 % Ni получила название нержавеющей. Графическая зависимость фляде-потенциала такой стали от рН среды приведена на рис. 2.6, из которого видно, что линия Фляде-потенциала пересекает линию водородного потенциала при $\text{pH} \approx 3$. Поэтому теоретически при $\text{pH} > 3$ рассматриваемая сталь уже находится в пассивной области. На этой же диаграмме отмечены линии двух потенциалов пробыа $\epsilon'_{\text{пр}}$ и $\epsilon''_{\text{пр}}$, ограничивающих области так называемой первичной и вторичной пассивности, оксидные пленки в которых весьма различны.

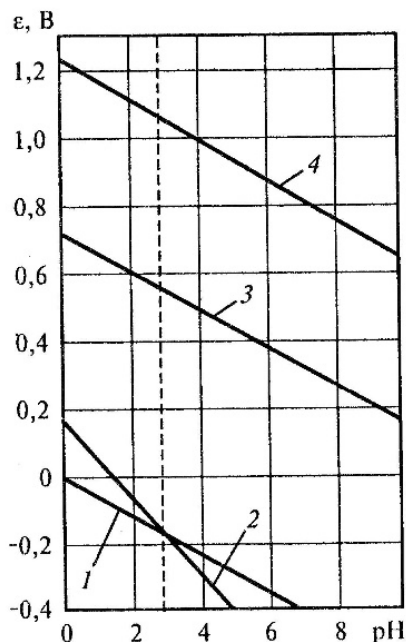


Рис. 2.6. Зависимость потенциала стали 18Cr8Ni от pH раствора:
 1 – стандартный водородный потенциал; 2 – Фляде-потенциал;
 3 – потенциал пробоя; 4 – потенциал кислородного электрода

Влияние растворенного кислорода на скорость коррозии. Для кислорода характерно двойственное влияние на коррозию. С одной стороны, кислород как пассиватор уменьшает коррозию вследствие улучшения свойств защитной пленки на поверхности металла, окисления обнаженных участков поверхности и образования пассивирующих адсорбционных слоев на поверхности металла. С другой стороны, кислород как активный деполяризатор вызывает усиление коррозии вследствие деполяризации катодных участков.

В зависимости от концентрации кислорода, состава раствора, типа металла и других физико-химических условий преобладает то или другое действие кислорода. При увеличении концентрации кислорода в растворе скорость коррозии углеродистой и хромистых сталей сначала снижается, а затем возрастает (рис. 2.7) [1].

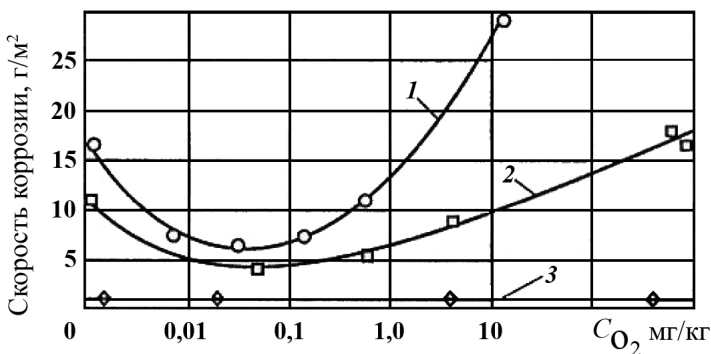


Рис. 2.7. Влияние концентрации кислорода на скорость коррозии сталей ($t = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 200\text{ ч}$):
 1 – сталь 20; 2 – 12Cr1MoV; 3 – 12Cr18Ni10Ti

При снижении вероятности общей коррозии вследствие упрочения пленки возрастает вероятность интенсивной местной коррозии. Поэтому разрушения идут вглубь, и образуются язвены, так как возрастает площадь катодных и уменьшается площадь анодных участков. На рисунке 2.8 [2] приведена зависимость, показывающая влияние кислорода на скорость коррозии стали в воде при различных температурах. Увеличение скорости коррозии связано с повышением скорости диффузии кислорода к поверхности металла с увеличением температуры. При участии кислорода характерны следующие виды коррозии.

Для пассивирующихся в данной среде металлов и металлов, покрытых защитной пленкой с порами, в основном характерна язвенная или точечная коррозия. При наличии стесненных участков металла (заклепочные швы, вальцовочные соединения, щели в движущихся механизмах) в растворе возникают места с различной концентрацией кислорода. Участки, к которым подводится больше кислорода, являются катодами, а щели являются анодами. В этом случае наблюдается щелевая коррозия.

В открытых системах скорость коррозии в основном определяется скоростью диффузии кислорода из воздуха к поверхности металла. В закрытых системах без протока жидкости процесс с кислородной деполяризацией возможен до тех пор, пока не израсходуется запас кислорода в растворе.

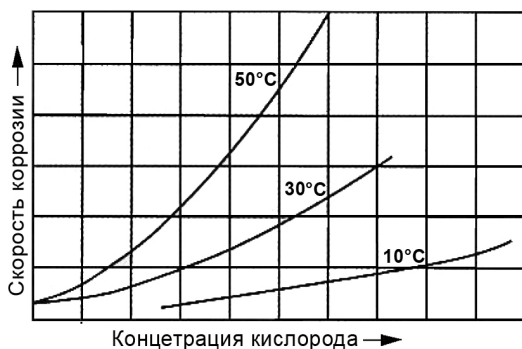


Рис. 2.8. Влияние кислорода на скорость коррозии стали в воде при различных температурах

Следует отметить, что кислород резко повышает скорость коррозии меди и ее сплавов, особенно в присутствии аммиака (рис. 2.9) [3].

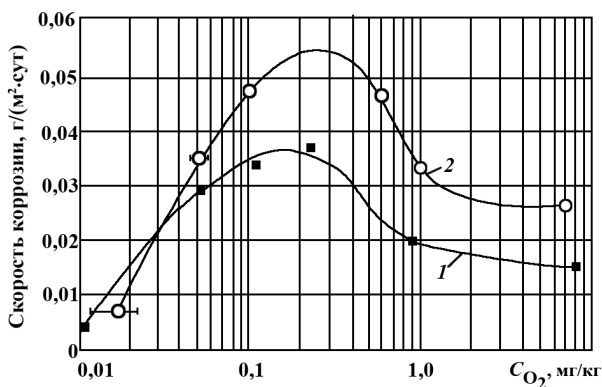


Рис. 2.9. Влияние концентрации кислорода на скорость коррозии меди:

1 – рН = 7,0±0,02, t = 20 °C ; 2 – рН = 6,5–7,0 , t = 40 °C

Влияние рН среды на скорость коррозии. Концентрация ионов водорода в растворе – один из наиболее значительных внешних факторов, влияющих на скорость коррозии, так как свойства защитных пленок зависят от рН среды. Следует добавить, что с повышением температуры вероятность процессов с водородной депполяризацией увеличивается, т.е. роль рН еще больше возрастает. Поскольку при водородной депполяризации скорость коррозии в зна-

чительной степени определяется скоростью выделения пузырьков водорода, большое значение имеют состояние поверхности и природа металла, обуславливающие перенапряжение водорода. Характер зависимости между скоростью коррозии данного металла и pH среды в значительной степени определяется также химическими свойствами защитных пленок, образующихся в процессе коррозии (оксиды и гидраты оксидов металлов).

В зависимости от свойств металла на его поверхности могут образовываться:

- Пленки амфотерного типа, растворимые в кислотах и щелочах. В этом случае кривые зависимости скорости коррозии от pH имеют минимум. Примерами могут служить сплав алюминия (рис. 2.10) и цинк.

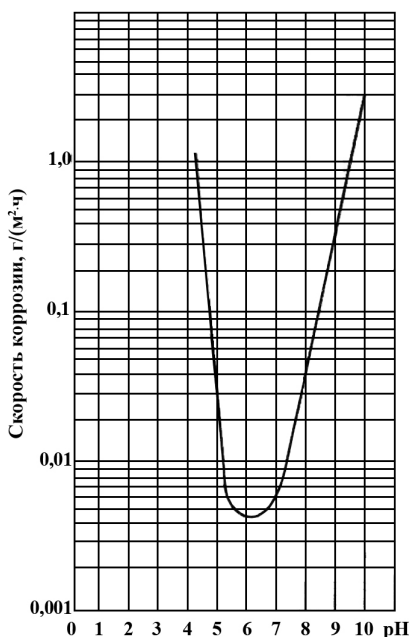


Рис. 2.10. Влияние pH на скорость коррозии сплавов алюминия в воде при температуре 92 °C

- Пленки основного типа, характерные для никеля, магния, кадмия – $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Такие пленки становятся более стойкими в щелочной среде при избытке ионов OH^- , поэтому скорость коррозии таких металлов снижается с повышением pH.

На поверхности неактивных благородных металлов пленки не образуются, коррозия ничтожна и не зависит от pH среды.

Медь занимает промежуточное положение, так как амфотерные свойства пленки выражены слабо и проявляются только в сильнощелочной среде. Однако скорость коррозии сплавов на основе меди сильно зависит от pH среды (рис. 2.11) [4].

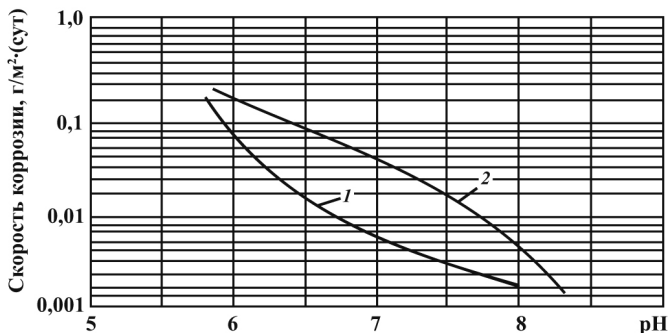


Рис. 2.11. Влияние pH на скорость коррозии меди в воде:

1 – CO₂ = 10 – 20 мг/дм³; 2 – CO₂ – 550 – 650 мг/дм³

Особенно велико влияние pH на коррозионную стойкость углеродистых сталей (рис. 2.12, 2.13) [2, 5].

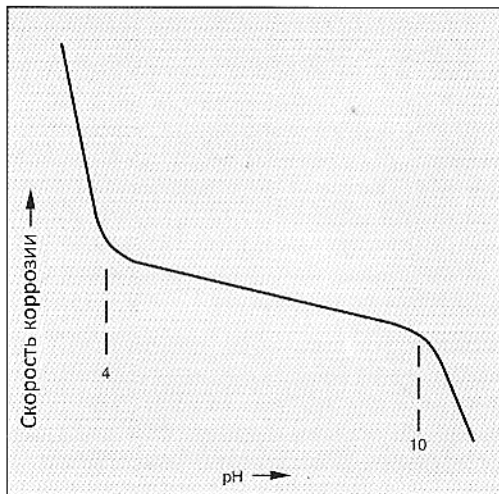


Рис. 2.12. Влияние pH на коррозию углеродистой стали в воде при температуре 25 °C

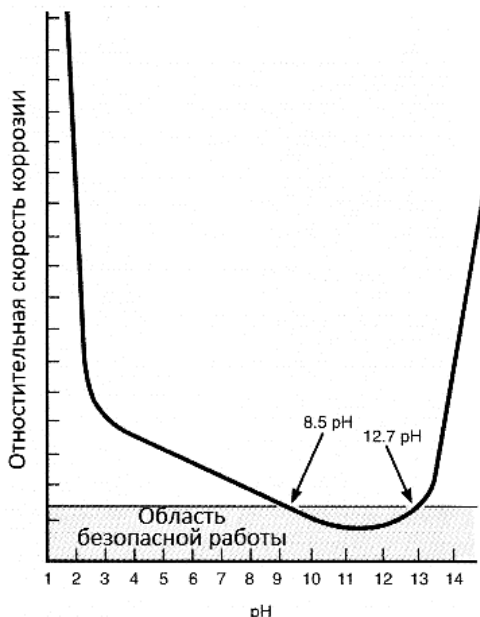


Рис. 2.13. Влияние pH на скорость коррозии углеродистой стали в воде при температуре 200 °C

Влияние концентрации растворенной углекислоты на скорость коррозии. Наличие углекислоты в теплоносителе способствует снижению pH раствора. Действие CO_2 в увеличении скорости коррозии сказывается прежде всего за счет усиления водородной деполяризации в результате снижения pH среды и ухудшения защитных свойств образующейся пленки (рыхлая пленка). При наличии в растворе, кроме кислорода, свободной углекислоты коррозия стали может протекать одновременно с кислородной и водородной деполяризацией.

Влияние температуры на скорость коррозии. Известно, что при повышении температуры происходит смещение равновесия на границе «металл–раствор». Обычно скорость коррозии металлов в электролитах возрастает с повышением температуры, в частности возрастает вероятность щелочной коррозии. На рисунке 2.14 приведена зависимость скорости коррозии углеродистой стали от температуры. Если процесс протекает в основном с кислородной деполяризацией в открытой системе, повышение температуры может снижать скорость коррозии, так как раство-

римость кислорода в воде уменьшается, и доступ его к катодным участкам металла снижается. Если же система закрытая, то при увеличении температуры скорость коррозии металла возрастает.

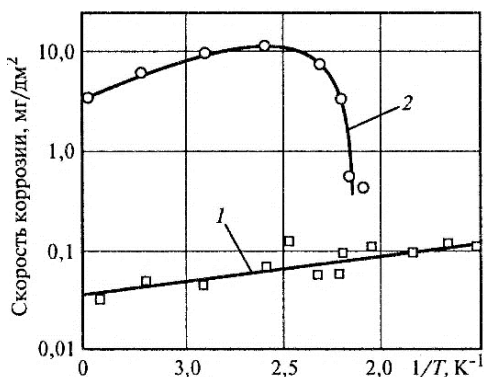


Рис. 2.14. Температурная зависимость скорости коррозии углеродистой стали в воде

1 – в закрытой системе; 2 – в открытой системе

Большую роль играет также изменение защитных свойств пленки при изменении температуры. Например, температура сильно влияет на консистенцию защитной пленки $Zn(OH)_2$: при температурах 20–50 °С и >90 °С образуется пленка в виде геля, хорошо адсорбированная на поверхности металла; при температурах 50–90 °С образуется зернистая пленка, которая плохо адсорбируется на поверхности металла. Поэтому в интервале температур 50–90 °С скорость коррозии цинка максимальна. Температура значительно влияет на скорость коррозии алюминиевых сплавов, что связано с изменением структуры и состава оксидных плёнок, образующихся на поверхности металла.

Влияние облучения на коррозию конструкционных материалов. Конструкционные материалы ядерных реакторов находятся под воздействием нейтронных потоков различной интенсивности и γ -излучения. Конструкционные материалы первого контура, находящиеся вне реактора, т.е. трубопроводы, насосы и парогенераторы, находятся под воздействием лишь γ -излучения. Облучение материалов сказывается на их прочностных характеристиках и на скорости коррозии.

Нейтронный поток несколько увеличивает скорость коррозии углеродистых сталей (корпус реактора), γ -излучение практически не изменяет скорость коррозии углеродистых сталей.

Для нержавеющей аустенитных сталей облучение незначительно повышает скорость коррозии, однако коррозионная стойкость этих сталей остаётся достаточно высокой.

Облучение циркониевых и алюминиевых сплавов может оказывать влияние на состояние оксидного слоя, что связано с изменением окислительно – восстановительных свойств среды, вызванных облучением. Если материал остаётся в пассивном состоянии, то скорость коррозии практически не изменяется.

2.4. Основные коррозионные процессы в пароводяном тракте ТЭС и АЭС

Основными причинами повреждения оборудования пароводяного тракта ТЭС и АЭС являются:

- коррозия под напряжением;
- щелочное растрескивание металлов;
- коррозия под отложениями;
- водородное охрупчивание;
- эрозионно-коррозионный износ.

Коррозия под напряжением (усталостная коррозия).

При образовании прочных оксидных плёнок, равномерно покрывающих поверхность металла, металл защищается от коррозии. При воздействиях, изменяющих строение поверхностного слоя металла (трещины, царапины, перегибы и т.д.), обнаруживается повышенная склонность к местной коррозии. Огромную роль играет наличие напряжений в металле, искажающих кристаллическую решётку и способствующих возникновению центров коррозии. Особенно опасны переменные напряжения, связанные с растяжением металла. При одновременном воздействии переменных напряжений и агрессивной среды возникает коррозионная усталость металла, ускоряющая его разрушение.

Усталостная коррозия котельных труб является одной из основных причин снижения эффективности и надёжности работы тепловых электростанций. Коррозионно-усталостные поврежде-

ния обычно имеют место в экранных трубах с водяной стороны, но иногда, при определенных условиях, повреждения такого рода наблюдаются и в трубах экономайзера. Трещины, возникающие вследствие усталостной коррозии, в большинстве случаев располагаются на тыльной стороне труб, но иногда и на огневой стороне. Обычно трещины направлены вдоль оси труб (по нормали к преобладающему полю напряжений, обычно к растягивающим окружным напряжениям). Трещины также могут располагаться в кольцевом или другом направлении по нормали к основному приложенному напряжению. Повреждения могут исходить из коррозионных язв и мест с неоднородной поверхностью. Схема развития усталостной коррозии представлена на рис. 2.15.

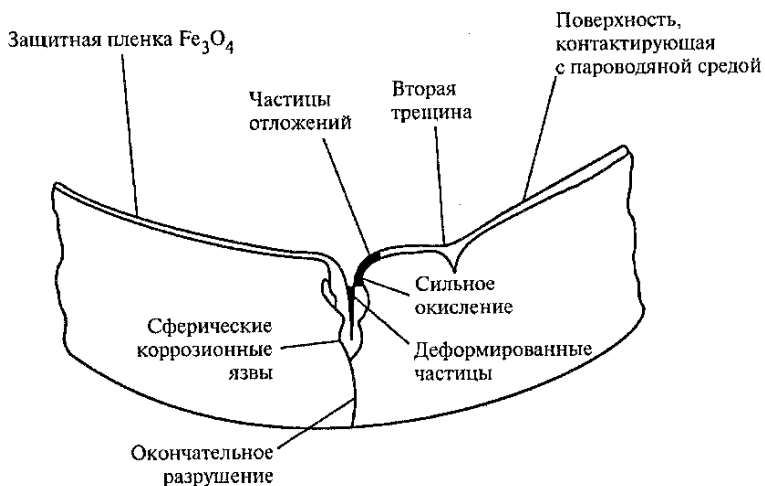


Рис. 2.15. Схема развития усталостной коррозии

Усталостная коррозия почти всегда начинается в многочисленных зонах на внутренней поверхности труб и связана с деформацией защитной пленки магнетита (Fe_3O_4). Повреждение представляет собой трещину с толстыми кромками, заполненную оксидами и продуктами коррозии. В основном усталостная коррозия развивается вблизи трубных стыков. Именно здесь при переменных режимах работы возникают большие напряжения, поскольку стыки препятствуют нормальному тепловому расширению.

При разрушении защитной оксидной пленки образуются коррозионные микротрещины, которые затем трансформируются в сеть параллельных трещин. Разрыв защитной оксидной пленки приводит к ускорению коррозионно-усталостного повреждения, так как коррозионному воздействию подвергается дополнительная поверхность металла, и разрыв в виде трещины той или иной конфигурации является концентратором напряжения.

Если напряжение в оксидной пленке σ меньше напряжения σ_f , при котором происходит разрушение пленки и начинается коррозионно-усталостное повреждение, то развитие усталостной коррозии не происходит.

Почти во всех случаях развития усталостной коррозии на поверхности труб наблюдается сеть трещин (рис. 2.16). Предполагается, что трещины образуются на поверхностном слое в результате деформации, а расстояние между трещинами d зависит от интенсивности деформации [6]. Образование трещин приводит к уменьшению напряжений (релаксации напряжений), причем наибольшая степень релаксации будет наблюдаться в зоне, непосредственно примыкающей к образовавшейся трещине. Следовательно, наиболее напряженные зоны останутся в промежутке между трещинами на расстоянии $d/2$ от трещины. Таким образом, если оксидная пленка подвергается воздействию повышенной деформации, то следующая трещина образуется посередине промежутка между существующими трещинами при допущении, что слой имеет однородные свойства.

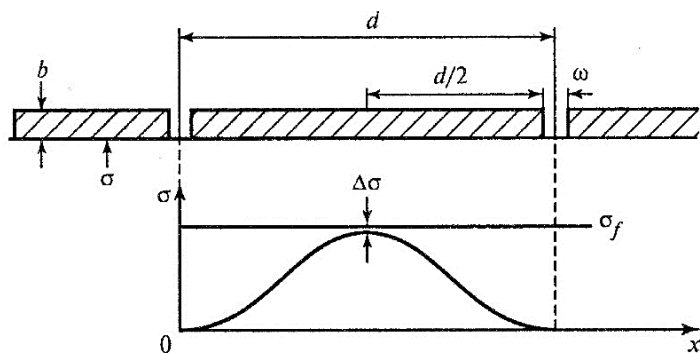


Рис. 2.16. Релаксация напряжения в оксидной плёнке металла

Основными факторами, которые влияют на усталостную коррозию котельных труб, являются качество котловой и питательной воды, химические очистки, замена труб, модификация котлов, режим работы энергоблоков. Статистические данные указывают на два различных диапазона повреждений, зависящих от соотношения между продолжительностью работы и числом пусков энергоблоков (рис. 2.17). Энергоблоки, работающие в пиковом режиме нагрузки, имеют большое число пусков и относительно малую продолжительность работы. Энергоблоки, работающие в циклическом режиме нагрузки, отличаются относительно небольшим числом пусков и большой продолжительностью работы.

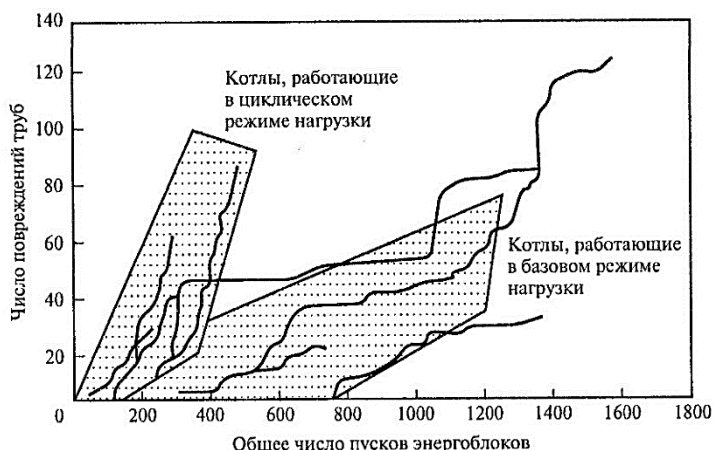


Рис. 2.17. Зависимость количества усталостно-коррозионных повреждений от общего числа пусков энергоблоков

При проведении химических очисток с использованием раствора соляной кислоты усталостная коррозия интенсифицируется. Из рисунка 2.18 видно, что число повреждений увеличивается после каждой химической очистки именно с использованием HCl, а не лимонной или этилендиаминтетрауксусной (ЭДТК) кислоты. По-видимому, сказывается прогрессирующее влияние двух противоположных эффектов: в результате химической очистки вершина трещины становится более тупой, что может замедлить распространение трещин умеренного размера, однако при наличии ранее существующих повреждений сквозной разрыв стенки трубы может произойти значительно быстрее.

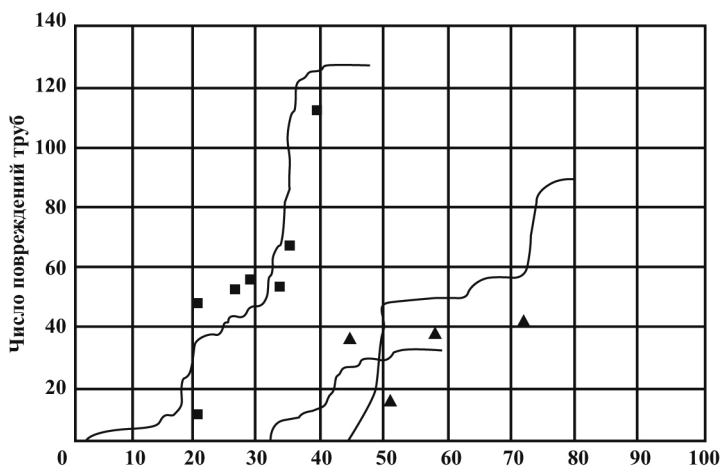


Рис. 2.18. Зависимость количества усталостно-коррозионных повреждений от продолжительности работы при различных способах очистки оборудования:
 ■ – очистка с использованием HCl;
 ▲ – очистка с использованием ЭДТК или лимонной кислоты

На развитие усталостной коррозии влияет также качество воды, pH и концентрация кислорода (рис. 2.19, 2.20).

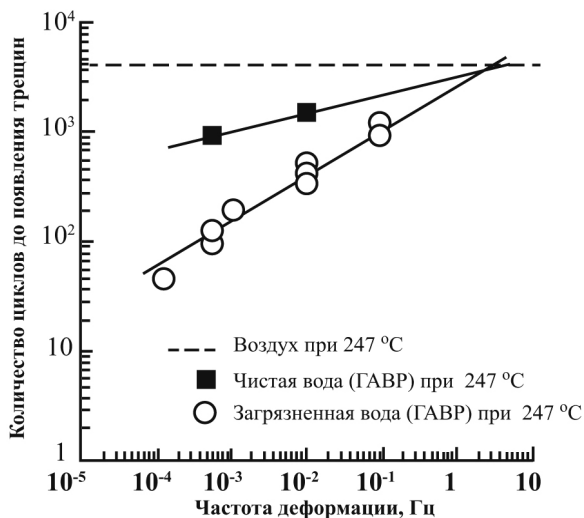


Рис. 2.19. Влияние качества воды и частоты деформаций на возникновение усталостных трещин

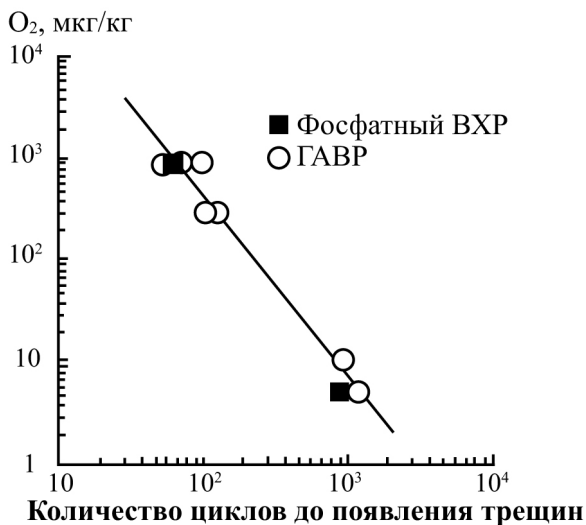


Рис. 2.20. Влияние концентрации кислорода на возникновение усталостных трещин при частоте деформаций 0.0005 Гц

В котлах, где существуют проблемы, связанные с поддержанием норм качества котловой и питательной воды, усталостной коррозии обычно подвержено большее число котельных труб. Для предотвращения усталостной коррозии в первую очередь необходимо обеспечить высокое качество воды, контактирующей с металлом.

Щелочная коррозия металлов

Щелочное растрескивание металлов происходит при высоких концентрациях щелочи, например, NaOH в котловой воде у поверхности металла. Такое концентрирование может быть результатом образования парового пузыря на поверхности металла, что приводит к концентрированию примесей, содержащихся в воде, или наличия пористых отложений на поверхности металла, в которых также происходит концентрирование примесей. При концентрировании щёлочи у поверхности металла происходит растворение защитной плёнки магнетита, что приводит к растворению металла с последующим его разрушением. Если в металле имеются напряжения, происходит концентрирование примесей в котловой воде, в частности, щёлочи, и протекает процесс щелочного растрескивания.

Щелочная коррозия чаще всего возникает при использовании для подщелачивания нелетучих щелочей, таких как NaOH, LiOH и KOH. Встречаются два вида повреждений от щелочной коррозии: один вид повреждений наблюдается при высоких температурах и сопровождается, как правило, образованием свищей; второй вид повреждений выражается в виде образования трещин по границам кристаллов в тех зонах, где нарушается гидродинамика потока, происходит упаривание воды на поверхности металла и образуются концентрированные растворы щёлочи.

Водородное охрупчивание металла

Водородное охрупчивание металла обычно происходит в котлах с давлением выше 10 МПа. Этот процесс протекает в том случае, когда в результате коррозионных процессов образуется атомарный водород, который в виде пузырьков адсорбируется на поверхности металла. Водород проникает в металл, где он может взаимодействовать с карбидами железа, в результате чего образуется метан, или с другими атомами водорода, что приводит к образованию молекулярного водорода. Эти газы концентрируются в пограничном слое между зёрнами металла. При их скоплении происходит разрыв связей между зёрнами и разрушение металла. Начальный процесс коррозии может быть вызван пониженным значением pH воды.

Эрозия-коррозия

Одним из видов повреждений оборудования на ТЭС и АЭС является эрозия-коррозия. Различаются два вида этого процесса: общая и локальная эрозия-коррозия. Общая эрозия-коррозия характеризуется большой площадью поверхности, на которой она протекает и относительно небольшой скоростью протекания этого процесса – до 0,1 мм/год. Локальная эрозия-коррозия протекает на небольших участках оборудования, характеризуется высокой скоростью протекания и приводит к разрушению оборудования. Известно, что основными факторами, влияющими на возникновение и развитие эрозии-коррозии являются [7 – 9]:

- фазовое состояние среды – однофазная или двухфазная;
- гидродинамические характеристики течения среды (скорость потока, турбулентность, направление потока);
- параметры среды (температура, давление);
- водно-химический режим;
- состав конструкционных материалов;

- геометрические характеристики оборудования (диаметр трубопроводов, наличие изгибов на трубопроводах и др.);
- концентрация и состав примесей в среде.

В настоящее время многими учёными в различных странах мира процесс развития эрозии-коррозии рассматривается как совокупность трёх процессов, а именно: электрохимическая коррозия, растворение защитного слоя магнетита и механическое воздействие на защитный слой или металл. Механизм протекания эрозии-коррозии в однофазной и двухфазной среде различен.

На ТЭС и АЭС существуют области, в которых металл контактирует с однофазной средой (экономайзер, опускные трубы в котле, пароперегреватель) и с двухфазной (испарительный контур, трубопроводы насыщенного пара, барабан котла).

Одним из факторов, влияющих на скорость эрозии-коррозии, является температура. На рисунке 2.21 приведена зависимость, показывающая влияние температуры на скорость эрозии-коррозии для различных конструкционных материалов. Из приведённых данных следует, что для всех исследованных материалов наибольшая скорость эрозии-коррозии наблюдается при температурах 130 – 200°C.

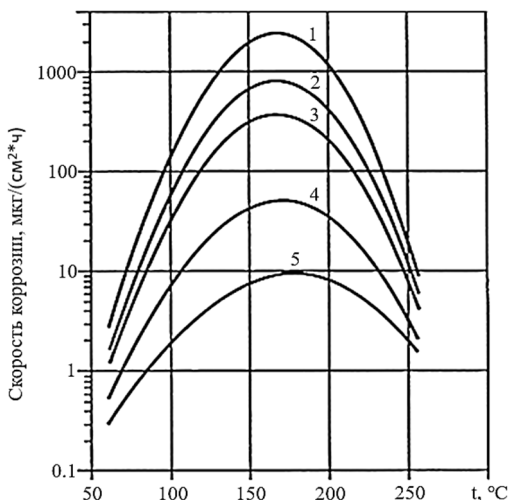


Рис. 2.21. Влияние температуры рабочей среды на скорость эрозии-коррозии различных металлов в воде:

1 – Ст. 3; 2 – 15Mo3; 3 – 15NiCuMoNb5; 4 – 13CrMo44;
 5 – 10CrMo910 ($p = 4,0$ МПа, $w = 35$ м/с, $pH = 7$, $CO_2 = 40$ мкг/дм³, $\tau = 200$ ч).

Этот же диапазон температур соответствует наибольшей скорости растворения защитной магнетитовой плёнки, образующейся на поверхности сталей (рис. 2.22) [10]. Из рисунка 2.22 следует также, что с увеличением концентрации аммиака, т.е. с повышением рН воды, растворимость магнетита во всём исследованном диапазоне температур снижается. Следовательно, с повышением рН скорость эрозии-коррозии снижается.

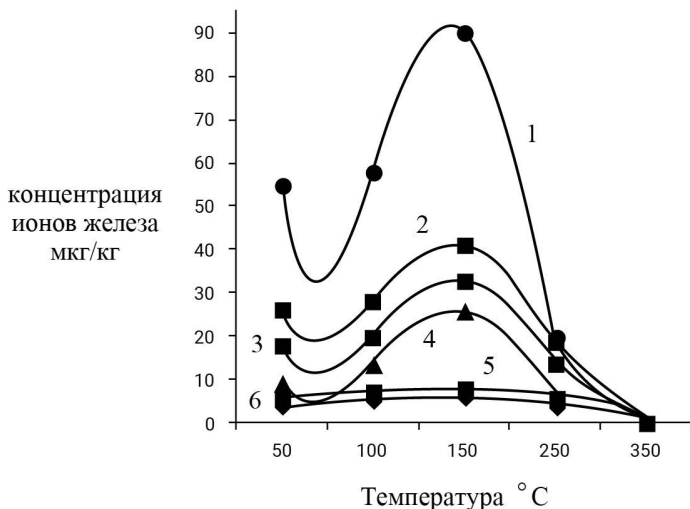


Рис. 2.22. Растворимость магнетита как функция температуры при различных концентрациях аммиака:

- 1 – $C_{NH_3} = 0,1$ мг/дм³, рН = 8,7; 2 – $C_{NH_3} = 0,2$ мг/дм³, рН = 8,9;
 3 – $C_{NH_3} = 0,3$ мг/дм³, рН = 9,0; 4 – $C_{NH_3} = 0,5$ мг/дм³, рН = 9,2;
 5 – $C_{NH_3} = 1,0$ мг/дм³, рН = 9,4; 6 – $C_{NH_3} = 2,0$ мг/дм³, рН = 9,6

Сопоставление данных по влиянию температуры и рН на растворимость магнетита с данными по влиянию температуры на скорость эрозии-коррозии сталей различных типов позволяет сделать вывод о том, что максимальная скорость ЭКИ находится в области максимальной растворимости магнетита, т.е. при температурах 120 – 180 °С.

На скорость эрозии-коррозии влияет также скорость потока: увеличение скорости потока воды при постоянной температуре приводит к повышению скорости протекания эрозии-коррозии (рис. 2.23) [11].

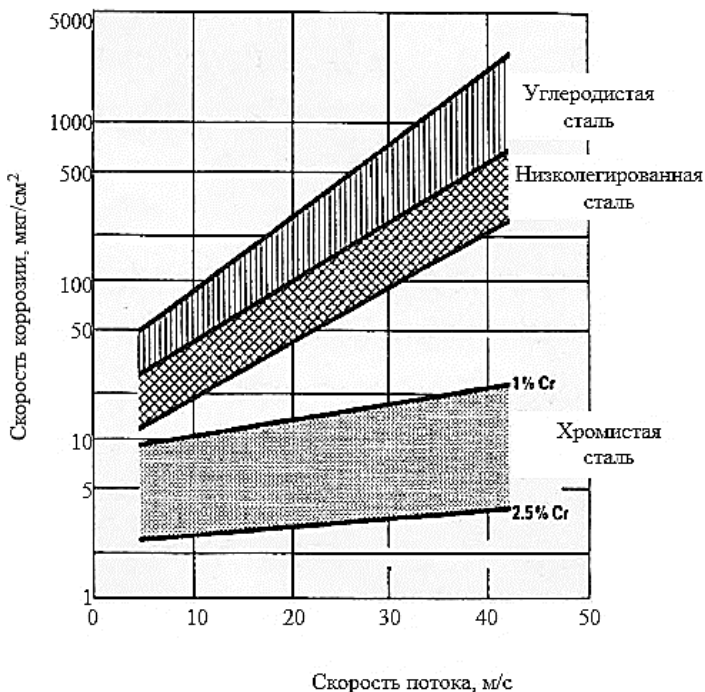


Рис. 2.23. Влияние скорости потока на скорость эрозии-коррозии в воде
(давление 4 МПа, температура 180 °С,
рН 7,0, удельная электропроводность ~ 1 мкСм/см)

Это связано с тем, что в области температур 130 – 200°С, с одной стороны магнетит, обладающий защитными свойствами, имеет наибольшую растворимость, с другой стороны – при повышенных скоростях потока защитный слой не успевает сформироваться на поверхности металла.

Предполагается, что при контакте теплоносителя с металлом протекают следующие процессы: непосредственное окисление металла на поверхности раздела металл-оксидный слой; диффузия образовавшихся ионов металла и водорода через слой магнетита в теплоноситель, контактирующий с оксидным слоем; растворение слоя магнетита на поверхности раздела оксидный слой – вода в присутствии водорода; поступление ионов железа в воду (рис. 2.24) [12].

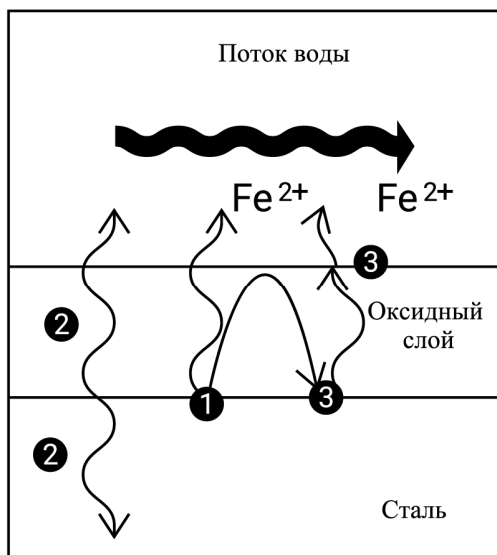


Рис. 2.24. Схема процесса эрозии-коррозии:

- 1 – окисление стали водой на поверхности раздела «сталь-оксидный слой»;
- 2 – диффузия растворённых ионов железа и водорода через слой магнетита;
- 3 – образование магнетита на поверхности оксидного слоя

Процесс эрозии-коррозии при указанных температурах особенно интенсифицируется в местах изгибов труб под влиянием гидравлических ударов, увеличения турбулентности потока, что приводит к изменению процессов массопереноса и растворению защитного слоя магнетита. Следует отметить, что при оценке развития процесса эрозии-коррозии необходимо учитывать скорость растворения металла.

В двухфазной среде при наличии жидкой фазы в потоке усиливается механическое воздействие движущегося потока на металл, что повышает разрушение защитного оксидного слоя на поверхности металла. Капли влаги могут образовывать на поверхности металла, особенно в области изгибов труб, жидкую плёнку, в которой в соответствии с законом распределения примесей между паровой и жидкой фазами, концентрируются коррозионно-активные примеси [13], которые усиливают процессы коррозии. Поэтому закономерности, приведённые на рис. 2.21 и 2.22, характерны как для однофазной, так и двухфазной среды.

В двухфазной среде эрозия-коррозия наблюдается преимущественно в парохладителях, испарителях и трубопроводах влажного пара, особенно в местах изгибов труб.

Скорость эрозии-коррозии зависит от того, какие конструкционные материалы используются. Из рисунка 2.21 и 2.23 следует, что наиболее коррозионно-стойкими конструкционными материалами являются хромистые стали с содержанием хрома 1,25 или 2,25 %. Так, при скорости потока воды 15 м/с скорость эрозии-коррозии для углеродистой стали составляет 150 мкг/см²час, а стали с содержанием хрома 2,25 % – 3 мкг/см²час. Увеличение скорости потока до 38 м/с приводит к резкому повышению скорости эрозии-коррозии углеродистой стали до 11000 мкг/см²час, а хромистой стали – до 4 мкг/см²час. Поэтому в зонах с высокой скоростью эрозии-коррозии рекомендуется использовать стали с повышенным содержанием хрома.

В настоящее время для прогнозирования развития эрозии-коррозии разрабатываются детальные модели протекания этого процесса применительно к определённому типу оборудования. Особенно большое внимание уделяется геометрическим характеристикам оборудования, в частности, тем областям, в которых происходит изменение скорости и направления движения среды. Так, расчётным путём было установлено, что при движении воды в экономайзерных трубах со скоростью 0,3 – 0,9 м/с в зонах, где угол поворота трубы по отношению к горизонтальному участку составлял 17°, скорость эрозии-коррозии увеличивалась примерно в 2 раза по отношению к горизонтальному участку [10]. Поэтому одним из путей снижения скорости эрозии-коррозии является определение оптимальных гидродинамических характеристик потока в сочетании с конструктивными решениями, используемыми конструкционными материалами, качеством теплоносителя и водно-химическим режимом.

Одним из основных вопросов, который возникает при решении проблем, связанных с протеканием эрозионно-коррозионных процессов является вопрос скорости его развития. Процессы коррозии и эрозии существенно различны как по скоростям развития, так и по своему физическому содержанию: коррозия – процесс электрохимический или химический, в то время как эрозия – механический процесс. Причём в обоих случаях важны как физико-химические свойства потока, так и свойства конструкционного материала.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что такое коррозия и какие формы коррозионных повреждений существуют?
2. Что такое электрохимическая коррозия и чем она отличается от химической коррозии?
3. Что такое поляризация и какие факторы влияют на этот процесс?
4. Что такое деполяризация и какие факторы влияют на деполяризацию?
5. Какую роль играют процессы поляризации и деполяризации в развитии коррозионных процессов, и какие соединения могут быть поляризаторами и деполяризаторами?
6. Какие внешние факторы влияют на процесс электрохимической коррозии?
7. Что характеризует анодная поляризационная кривая?
8. Какие условия характерны для возникновения и протекания коррозии под напряжением
9. При каких условиях возникает щелочная коррозия и водородное охрупчивание металла?
10. Поверхность металла покрыта отложениями, состоящими из Fe_2O_3 , которые контактируют с водой, содержащей H_2SO_4 . Какие процессы протекают при контакте Fe_2O_3 с водой, содержащей H_2SO_4 , и как развивается электрохимическая коррозия под слоем отложений? Какие процессы протекают в катодной и анодной зонах?
11. Поверхность металла покрыта отложениями, состоящими из Fe_2O_3 , которые контактируют с водой, содержащей NaOH . Какие процессы протекают при контакте Fe_2O_3 с водой, содержащей NaOH , и как развивается электрохимическая коррозия под слоем отложений? Какие процессы протекают в катодной и анодной зонах?
12. Что такое эрозия-коррозия и как она влияет на работу оборудования?
13. Какие основные факторы влияют на возникновение и развитие процессов эрозии-коррозии?
14. Какие процессы протекают при развитии эрозии-коррозии?
15. Почему при увеличении pH скорость эрозии-коррозии снижается?

16. При движении пара через пароперегреватель котла с производительностью 150 т/час происходит коррозия металла, в результате чего образуется водород, содержание которого равно 5 мл/дм³. Площадь поверхности пароперегревателя составляет 1000 м². Рассчитать скорость коррозии железа, если на поверхности металла образуются оксиды FeO.

Ответ: 1,9 г/м²·ч.

17. На поверхности котла за 8000 часов работы образовалось 250 кг отложений продуктов коррозии, состоящих из Fe₂O₃. Площадь поверхности 1500 м². Определить скорость коррозии в предположении, что она одинакова по всей поверхности, и толщину образовавшихся отложений. Удельная плотность отложений 7,8 г/см³.

Ответ: 2,14·10⁻³ см.

Список использованной литературы

1. Никитин, В.И. Влияние растворённого в воде кислорода на коррозию сталей / В.И. Никитин // Proceedings of the Conference on Interaction of Iron-Based Materials with Water and Steam, June 3–5, 1992, Heidelberg, Germany. B. Dooley and A. Bursik, Editors. EPRI, Palo Alto, USA, 1992. –P. 17.1 – 17.11.

2. Betz Handbook of Industrial Water Conditioning. Ninth Edition. Betz Laboratories Inc., Trevose, PA, USA, 1993.

3. Svoboda, R. Water Chemistry in Generator Water Cooling System / R. Svoboda, H. Sandmann, H. Seipp // Proceedings of the Conference on Interaction of Non-Iron-Based Materials with Water and Steam. – 1996. – June 11–13, Piacenza, Italy. B. Dooley and A. Bursik, Editors. EPRI, Palo Alto, USA, 1997. P. 29.1–29.30.

4. Seipp, H.G. The Operating Behavior of Copper in Water-Cooled Generator Coils / H.G. Seipp // VGB Kraftwerkstechnik. – Vol. – 59. – 1979. – № 3. – P. 72–75.

5. The ASME Handbook on Water Technology for Thermal Power Systems. P. Cohen, Editor-in-Chief. ASME. New York, NY, USA, 1989.

6. Дули, Р.Б. Значение защитной оксидной плёнки для предотвращения повреждений котельных труб на тепловых электростанциях: автореф. ... дис. докт. техн. наук. – М.: МЭИ, 1996.

7. Богачёв, А.Ф. Особенности эксплуатации и повреждаемости котлов-утилизаторов бинарных парогазовых установок / А.Ф. Богачёв, Ю.А. Радченко, О.Б. Герасименко. – М.: Энергоиздат, 2008.
8. Марушкин, В.М. Подогреватели высокого давления турбоустановок ТЭС и АЭС / В.М. Марушкин, С.С. Иващенко, Б.Ф. Вакуленко. – М.: Энергоатомиздат, 1985.
9. Богачёв, А.Ф. Анализ данных повреждаемости подогревателей высокого давления блоков СКД с водяной стороны / А.Ф. Богачёв // Теплоэнергетика. – 1991. – №7. – С. 14–18.
10. Dooley, B. Flow- accelerated Corrosion in Fossil and Combined Cycle/HRSG Plants / B. Dooley // Power Plant Chemistry. – 2008. – 10(2). – P. 68–89.
11. Rziha, M. FAC Chemical, Metallurgical and Operational Considerations for it's Prevention / M. Rziha Int. Conference Flow-accelerated Corrosion (FAC) in Fossil and Combined Cycle Plants. – 2010. – June 29 –July 01, Washington DC, USA. – P.13.1–13.18.
12. Flow Accelerated Corrosion mitigation at EDF with BRT-CIRECO. First Application on Fossil Plant Le Havre units 2 and 4 / S. Trevin, M.Perso, S.Friol, H.Hanifi // Intern. Conference Flow-accelerated Corrosion (FAC) in Fossil and Combined Cycle Plants. June 29 –July 01, 2010. – Washington DC, USA.p.2.1–2.14.
13. Воронов, В.Н. Водно-химические режимы на ТЭС и АЭС / В.Н. Воронов, Т.И. Петрова. – М.: Издательский дом МЭИ, 2009.

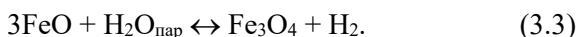
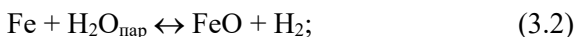
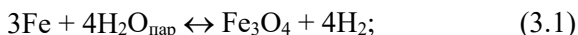
Глава 3. ОБРАЗОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

3.1. Факторы, влияющие на образование защитных пленок

Защитные пленки на поверхности металла могут быть образованы в результате как электрохимической, так и химической коррозии. В основном они представляют собой различные оксиды металлов, иногда в смеси с малорастворимыми солями, например, фосфатами и карбонатами железа.

Большинство металлов, в том числе и железо, термодинамически неустойчивы в воде высокой чистоты и в водяном паре. В связи с этим, образование термодинамически устойчивых оксидных пленок на поверхности металлов и свойства этих пленок приобретают большое значение в различных условиях эксплуатации энергетического оборудования, особенно при высоких температурах. Состав и свойства образующихся пленок оказывают влияние на выбор металлов, применяемых для изготовления энергетического оборудования. Состав, прочность и химическая устойчивость оксидных пленок в различных условиях также влияют на загрязнение теплоносителя продуктами коррозии, в основном представляющими собой те же оксиды металлов, которые входят в состав пленок.

Образование защитных оксидных пленок может протекать как в жидкой, так и в паровой фазах. При повышении температуры электрохимическая коррозия постепенно уступает место химической коррозии, которая в значительной степени обусловлена диффузией не в жидкой фазе, а в твердой [1]. В частности, при взаимодействии перегретого пара с металлом в зависимости от состава среды могут образовываться различные оксиды в соответствии со следующими реакциями:



Каждая из этих реакций характеризуется *термодинамической константой равновесия* (K_p):

$$\text{для реакции (3.1) } - K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{H}_2\text{O}}^4}; \quad (3.4)$$

$$\text{для реакции (3.2) } - K_p = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad (3.5)$$

$$\text{для реакции (3.3) } - K_p = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (3.6)$$

где P_{H_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – парциальное давление водорода и пара, соответственно.

При полностью установившемся термодинамическом равновесии отношение $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ может иметь только одно значение, соответствующее определённой реакции; поэтому в равновесии могут находиться только следующие системы: Fe-Fe₃O₄, Fe-FeO и FeO-Fe₃O₄. Следовательно, в условиях термодинамического равновесия Fe, FeO и Fe₃O₄ образовываться и находиться одновременно в водяном паре не могут. В реальных условиях состояние термодинамического равновесия редко достигается, в частности, вследствие недостаточного парциального давления водорода.

Каждая из вышеуказанных реакций характеризуется соответствующими параметрами системы, в частности температурой. На рис. 3.1 приведена зависимость констант равновесия для реакций (3.1) – (3.3) от температуры в паре (*диаграмма Шодрона*). Все прямые на диаграмме Шодрона пересекаются в одной точке, соответствующей температуре 570 °С. Известно, что энергетически выгодной является реакция с максимальной константой равновесия, поэтому при температуре ниже 570 °С устойчивым оксидом является Fe₃O₄ (*магнетит*), образующийся в результате реакции (3.3) и обладающий защитными свойствами. При температуре выше 570 °С наиболее устойчивым является оксид FeO, который не защищает металл от коррозии. Поэтому на современных ТЭС и АЭС при использовании нержавеющей сталей в качестве конструкционного материала для пароперегревателей температура перегретого пара не превышает 570°С.

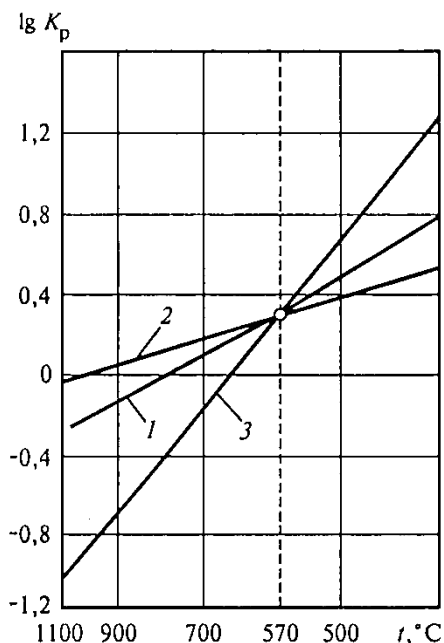


Рис. 3.1. Диаграмма Шодрона

1 – для реакции 3.1; 2 – для реакции 3.2; 3 – для реакции 3.3

Окисление металла при высоких температурах является следствием диффузии кислорода, поэтому в реальных условиях оксидная пленка может состоять из нескольких слоев разных оксидов:



При температурах ниже 570°C толщина слоя, состоящего из Fe_3O_4 , является доминирующей; толщина слоев, состоящих из FeO и Fe_2O_3 незначительна.

При электрохимической коррозии на поверхности анодной зоны обычно происходит образование пленки, состоящей из продуктов коррозии. Вблизи растворяющихся анодных участков металла накапливаются ионы металла, а вблизи катодных участков при кислородной и водородной деполяризации накапливаются гидроксильные ионы. Вследствие диффузии происходит образование трудно растворимых гидроксидов металлов ($\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и т.д.). Если образование твердой фазы происходит в непосредственной близости от поверхности металла, где

действуют поверхностные адсорбционные силы, на поверхности металла отлагается плотная защитная пленка. Если твердая фаза образуется в растворе, то на поверхности металла осаждается рыхлая пленка, обладающая малым сцеплением с металлом. Подобные пленки не обладают защитным действием и создают условия для местной коррозии.

Условием защитного действия оксидной пленки является прежде всего ее высокая плотность и хорошая адгезия: пленка не должна быть пористой и в ней должны отсутствовать напряжение и трещины. Количественной характеристикой защитного действия оксидной пленки может служить ее *сплошность*, определяемая как отношение мольного объема оксида, образующегося на единице площади поверхности, к объему израсходованного с той же поверхности металла ($V_{ок}/V_{Me}$). Защитное действие оксидной пленки тем выше, чем выше ее сплошность. В таблице 3.1 приведены мольные объемы железа и его оксидов.

Таблица 3.1

Мольные объемы железа и его оксидов

Соединение	Мольный объем, см ³ /моль	Отношение мольных объемов
Fe	7,1	–
FeO	12,5	1,76
Fe ₃ O ₄	44,6	6,282
Fe ₂ O ₃	30,5	4,296

Из приведённых данных следует, что соотношение мольных объёмов имеет максимальное значение в случае образования Fe₃O₄.

Защитные свойства оксидной пленки зависят от ее толщины; по мере утолщения пленки в ней проявляется внутреннее напряжение. Пленка начинает растрескиваться и терять защитное действие. Оксидные пленки по толщине можно условно разделить на три группы:

- 1) пленки толщиной до 400 Å;
- 2) пленки толщиной 400–1000 Å;
- 3) пленки толщиной 5000–10000 Å, которые легко растрескиваются и отслаиваются от металла (*окалина*).

На защитные свойства оксидной пленки влияет структурное соответствие между пленкой и металлом. Характерным примером является структурное соответствие между решеткой $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, а также магнетита, и решеткой α -железа (рис.3.2).

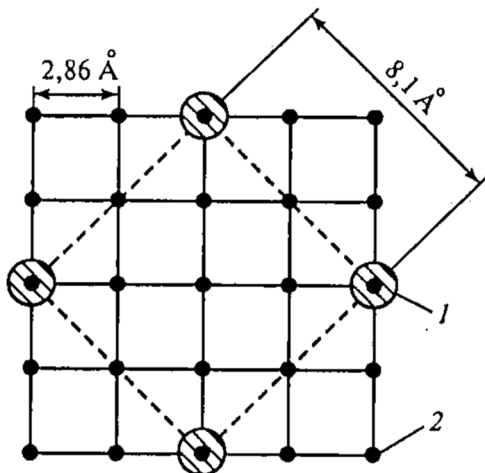
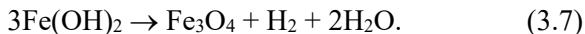


Рис. 3.2. Структурное соответствие кристаллических решёток магнетита и α -железа:
1 – магнетит; 2 – α -железо

Магнетит (Fe_3O_4), пленка которого обладает высокой сплошностью и особенно хорошими защитными свойствами, является примером оксида со *шпинельной структурой* кристаллической решетки, в которой на каждый ион двухвалентного железа приходится два иона трехвалентного $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Весьма прочные смешанные шпинельные оксиды образуются на поверхности железа при его легировании специальными добавками, содержащими хром, алюминий, никель, кремний и т.п., которые значительно повышают коррозионную устойчивость конструкционного материала при высокой температуре.

Образование защитных оксидных пленок на поверхности металла при повышенной температуре происходит и в воде высокой чистоты [2]. Этот процесс во многом аналогичен окислению железа паром. При температуре воды выше 230 – 250 °C образующаяся на поверхности стали пленка состоит, как правило, из магнетита, внутренний слой которого прочно связан с металлом. Рост внутреннего слоя оксида происходит на границе раздела ме-

талл-магнетит в результате диффузии молекул H_2O через слой оксида к поверхности металла. При температуре ниже 230°C продуктом окисления углеродистой стали является в основном $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который постепенно превращается в магнетит



При температуре воды выше 230°C образование магнетита на поверхности металла происходит непосредственно в виде плотного слоя, что приводит к значительно более прочному сцеплению оксида с металлом и улучшению защитных свойств пленки. Кроме температуры, образованию плотной пленки магнетита способствует повышенное значение рН воды. Особенно это отмечается при температуре ниже 230°C . Таким образом, повышение рН воды способствует пассивации сталей и снижению концентрации продуктов коррозии в теплоносителе. Это подтверждается данными, полученными на действующем оборудовании: на рис. 3.3 показано изменение концентрации железа в питательной воде в зависимости от рН.

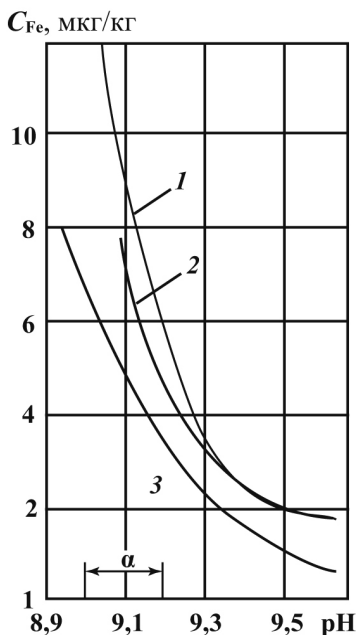


Рис. 3.3. Влияние рН на концентрацию железа в питательной воде электростанций США:

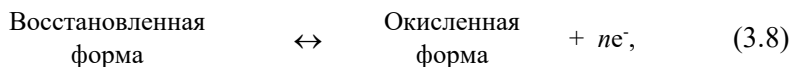
1 – Sewaren; 2 – Crane; 3 – Meddelton; a – область значения рН в соответствии с Правилами технической эксплуатации РФ для гидразинно-аммиачного режима

3.2. Диаграммы состояний для соединений меди и железа в воде

Коррозию пароводяного тракта в основном можно рассматривать как окислительно-восстановительный процесс, протекание которого зависит от наличия в рабочей среде окислителей или восстановителей. Потенциал окислительно-восстановительной системы, измеренный относительно стандартного водородного электрода, называют *окислительно-восстановительным потенциалом* (ОВП). Продукты, образующиеся при коррозии, в большинстве своем являются слабыми электролитами, поведение которых зависит от рН среды. Таким образом, основными физико-химическими параметрами, позволяющими определять способность среды к коррозионному воздействию на металл, являются рН и ОВП. Для оценки вероятности протекания коррозионных процессов и состава продуктов коррозии, отлагающихся на поверхности металла, используется диаграмма «рН–ОВП», называемая *диаграммой Пурбэ* [3].

Диаграмма Пурбэ определяет область существования термодинамически устойчивых соединений в зависимости от рН среды и ОВП. При построении диаграммы по оси абсцисс откладывают рН, а по оси ординат – ОВП (Е).

Для любой окислительно-восстановительной реакции всегда справедливо уравнение:



где n – число электронов, принимающих участие в реакции.

Окислительно-восстановительный потенциал, измеренный в стандартных условиях (давление $1,01 \cdot 10^5$ Па, температура среды 25°C , активности окисленной и восстановленной форм равны 1,0), называют *стандартным* (E^0).

ОВП имеет положительное значение, если восстановленная форма переходит в окисленную. Если окисленная форма переходит в восстановленную, ОВП будет иметь отрицательное значение.

ОВП может быть рассчитан по уравнению Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}}, \quad (3.9)$$

где F – число Фарадея (96500 кулонов); R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; $a_{\text{окисл}}$, $a_{\text{восст}}$ – активность соответственно окисленной и восстановленной форм.

В связи с тем, что обычно концентрации продуктов коррозии в воде низкие ($10^{-6} - 10^{-7}$ моль/дм³), можно принять, что активность равна концентрации. Поэтому уравнение Нернста может быть записано в виде:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{окисл}}}{C_{\text{восст}}}. \quad (3.10)$$

Уравнение Нернста позволяет предвидеть направление реакции для системы, в которой протекают две или более окислительно-восстановительные реакции, например:



Предположим, что $E_A^0 > E_B^0$ и число электронов n , принимающих участие в реакциях (3.11) и (3.12), одинаково. Данная система придет в равновесие, когда E_A и E_B станут равными друг другу. Согласно уравнению Нернста выравнивание может быть достигнуто в результате уменьшения концентрации $A_{\text{окисл}}$ и увеличения концентрации $A_{\text{восст}}$ при одновременном повышении концентрации $B_{\text{окисл}}$ и понижении $B_{\text{восст}}$. Состояние равновесия будет характеризоваться следующим соотношением:

$$E_A^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{A_{\text{окисл}}} - x}{C_{A_{\text{восст}}} + x} = E_B^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{B_{\text{окисл}}} + x}{C_{B_{\text{восст}}} - x}, \quad (3.13)$$

которое после преобразования имеет вид:

$$\frac{(C_{B_{\text{окисл}}} + x)(C_{A_{\text{восст}}} + x)}{(C_{B_{\text{восст}}} - x)(C_{A_{\text{окисл}}} - x)} = \exp \frac{(E_A^0 - E_B^0)nF}{RT}. \quad (3.14)$$

Экспонента является при постоянной температуре величиной постоянной и, таким образом, служит константой равновесия системы (K_p).

Самопроизвольный процесс перехода системы в состояние равновесия характеризуется изменением ее изохорного потенциала [1]. Если изохорный потенциал образования исходных веществ обозначить через $\Sigma\Delta F_{\text{исх}}$, а веществ, присутствующих в системе в состоянии равновесия, через $\Sigma\Delta F_{\text{обр}}$, то реакция будет протекать при условии:

$$\Sigma\Delta F_{\text{обр}} < \Sigma\Delta F_{\text{исх}}. \quad (3.15)$$

Состояние равновесия наступит в том случае, когда

$$\Sigma\Delta F_{\text{обр}} - \Sigma\Delta F_{\text{исх}} = 0. \quad (3.16)$$

Изохорный потенциал химической реакции ΔF_p равен:

$$\Delta F_p = \Sigma\Delta F_{\text{обр}} - \Sigma\Delta F_{\text{исх}}. \quad (3.17)$$

Изохорный потенциал реакции, в процессе которой образуется один моль вещества и которая протекает в стандартных условиях, называется *стандартным изохорным потенциалом* (ΔF_p^0). Стандартный изохорный потенциал окислительно-восстановительной реакции связан с величиной стандартного электродного потенциала выражением:

$$\Delta F_p^0 = nE^0F. \quad (3.18)$$

Характеристикой состояния равновесия той или иной реакции является константа равновесия K_p . Связь между стандартным изохорным потенциалом и константой равновесия любой химической реакции выражается зависимостью:

$$\Delta F_p^0 = -RT \ln K_p. \quad (3.19)$$

Уравнения 3.10, 3.18 и 3.19 являются основными для построения диаграмм «рН–Е» [3].

На рисунке 3.4 представлены диаграммы Пурбэ для соединений меди, рассчитанные соответственно для температур 25 и 354°C [4]. Сравнение этих диаграмм показывает, что с увеличением температуры резко увеличивается область существования ионов одновалентной меди и уменьшается область существования ионов двухвалентной меди. Из анализа диаграмм следует, что для уменьшения концентрации меди в воде, т.е. для снижения коррозии латунных трубок конденсаторов и подогревателей низкого

давления при сравнительно невысоких температурах и $\text{pH} > 7$ необходимо обеспечить значение ОВП не выше 0,05 В. В этом случае медь будет находиться в форме металла ($\text{Cu}_{\text{мет}}$).

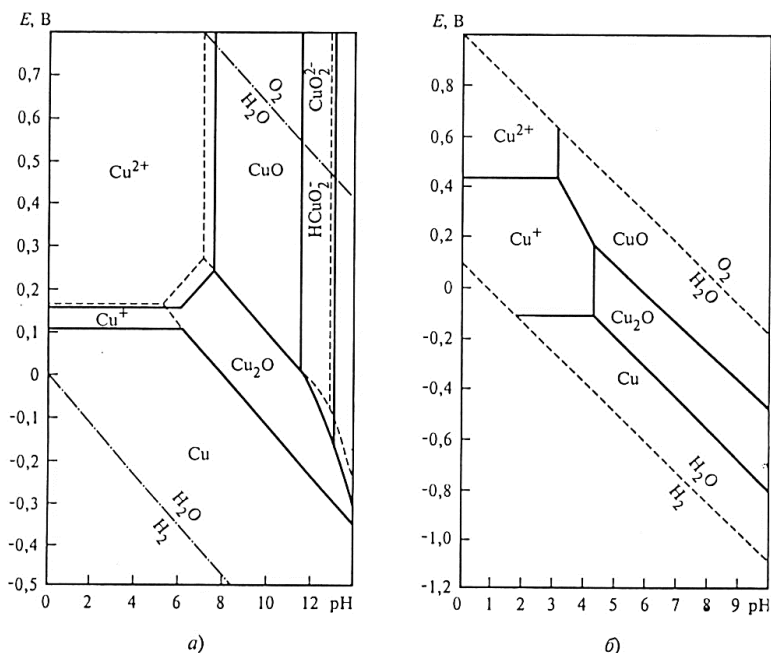


Рис. 3.4. Диаграммы состояний для соединений меди при температурах 25°C (а) и 354°C (б)

Появление аммиака в системе (рис. 3.5) в концентрации 10^{-4} моль/кг (1,7 мг/дм³) приводит к образованию весьма устойчивых комплексных ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ в области $\text{pH} = 8-12$ и потенциалов от $-0,1$ до $+0,2$ В. По мере повышения концентрации аммиака и потенциалов область существования комплексных ионов постепенно расширяется, захватывая также и двухвалентную медь с образованием комплексных ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$. Однако возникновение этого комплексного иона возможно лишь при концентрации аммиака $\geq 10^{-2}$ моль/кг (170 мг/дм³) и в области потенциалов выше $+0,3$ В [5].

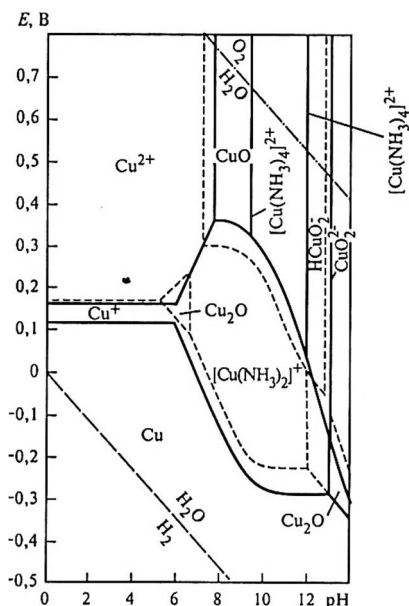


Рис. 3.5. Диаграмма Пурбэ для системы вода – медь – аммиак при концентрации аммиака 10^{-4} моль/кг

Аммиак сам по себе не способен вызвать коррозию меди и ее сплавов, а лишь интенсифицирует этот процесс. Причиной же коррозии может быть только наличие в воде каких-либо деполяризаторов (большой частью кислорода) с положительным значением потенциалов. Это положение иллюстрирует график зависимости интенсивности растворения меди от концентрации кислорода при различных концентрациях аммиака (рис. 3.6).

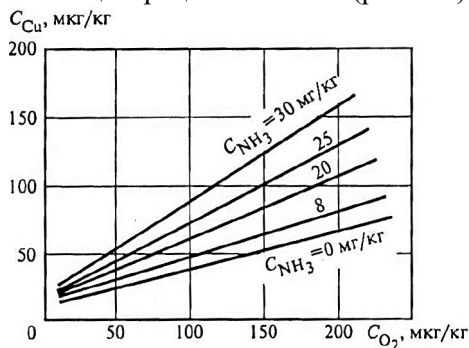


Рис. 3.6. Концентрация меди в воде, содержащей кислород и аммиак, при температуре 45°C

На рисунке 3.7 приведены диаграммы Пурбэ для соединений железа при температурах 25 и 285 °С, показывающие, что область образования магнетита находится при рН выше 8.

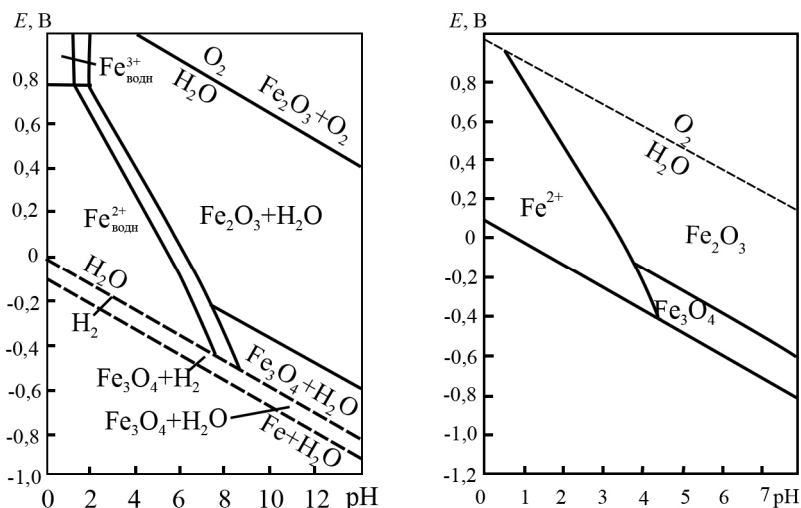


Рис. 3.7. Диаграммы состояний для соединений железа при температурах 25 (а) и 285 °С (б)

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие процессы могут протекать при взаимодействии пара с металлами?
2. Какие факторы влияют на образование защитных плёнок на поверхности металла?
3. Почему при температурах выше 570°С на поверхности сталей, контактирующих с паром, защитная плёнка из магнетита не образуется?
4. Какими факторами определяются защитные свойства оксидной плёнки и как это влияет на выбор конструкционных материалов?
5. Что характеризуют диаграммы состояний (диаграммы Пурбэ) для соединений железа и меди в воде и можно ли их использовать для выбора водно-химического режима?

6. Какие основные зависимости используются для расчёта диаграмм состояний металлов в воде?

7. На рис. 3.4 приведены диаграммы состояний для соединений меди при температурах 25 °С и 354 °С. Чем отличаются эти диаграммы, и при каких условиях при температуре 25°С будет образовываться защитная плёнка на поверхности меди?

8. Вывести зависимость изменения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) от рН воды для уравнения $\text{H}_2(\text{газ}) = 2\text{H}^+ + 2\text{e}$.

9. Рассчитать ОВП для системы $\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{e}$ при концентрациях Cu^+ и Cu^{2+} соответственно 10 и 5 мкг/дм³. Соотношение RT/F при температуре 25 °С равно 0,059.

10. Вывести уравнение для расчета рН, при котором устанавливается равновесие между Cu^+ и Cu_2O в соответствии с реакцией $\text{Cu}^+ + 0,5 \text{H}_2\text{O} = 0,5 \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}^+$.

Список использованной литературы

1. Карапетьянц, М.Х. Химическая термодинамика / М.Х. Карапетьянц. – М.: Госхимиздат, 1953.

2. Homig, H.E. Physikochemische Grundlagen der Speisewasserchemie / H.E. Homig. – Essen, 1963.

3. Гаррелс, Р.М. Растворы, минералы, равновесия / Р.М. Гаррелс, Ч.Л. Крайст. – М.: Мир, 1968.

4. Петрова, Т.И. Основы методики построения диаграмм состояний железа и меди / Т.И. Петрова. – М.: МЭИ, 1976.

5. Homig, H.E. Paurbaix-Diagramm für Kupfer in Ammoniakhaltigen Lösungen / H.E. Homig, G. Glass. – VGB Speisewassertagung, 1966.

Глава 4. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ В ПАРОВОДЯНОМ ТРАКТЕ ТЭС И АЭС. ОБРАЗОВАНИЕ ПАРОВЫХ РАСТВОРОВ МАЛОЛЕТУЧИХ ПРИМЕСЕЙ

4.1. Общие положения

Обычно вода рассматривается как высокополярный жидкий растворитель, который характеризуется высокими плотностью, диэлектрической проницаемостью, степенью ассоциации молекул, которые имеют низкую диссоциацию.

Однако с изменением давления и температуры свойства воды претерпевают изменения [1]. Например, при сверхкритических давлениях при температуре 500–700 °С все свойства воды становятся схожими со свойствами, характерными для газа с умеренной плотностью и почти полным отсутствием полярности молекул. Изменение свойств воды как растворителя в широком диапазоне параметров (температура, давление), характерных для условий работы тепловых и атомных электростанций, связано с изменением плотности воды от 1000 кг/м³ при температуре 20 °С до 0,6 кг/м³ при температуре 600 °С, что приводит к изменению диэлектрической проницаемости воды от 84 до 1,1.

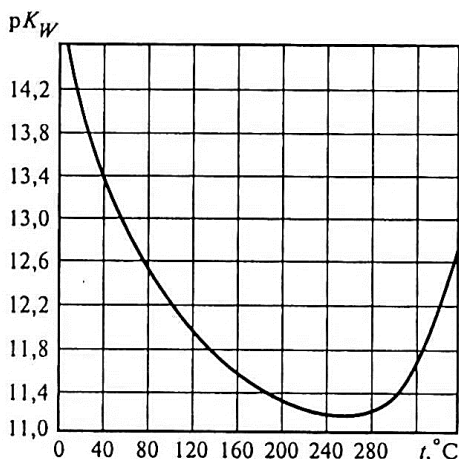


Рис. 4.1. Зависимость rK_w от температуры (на линии насыщения)

Изменяется также степень ассоциации молекул от значительной до практически нулевой. С увеличением температуры происходит изменение ионного произведения воды (K_w). На рисунке 4.1 приведена зависимость отрицательного логарифма ионного произведения воды pK_w от температуры на линии равновесия воды с паром.

Следует учесть, что в какой-то степени pK_w зависит от плотности воды, т.е. изменение pK_w происходит не только в результате изменения температуры, но и в результате изменения плотности воды.

Уравнение, описывающее зависимость $\lg K_w$ от температуры и плотности воды имеет вид :

$$\lg K_w = \left(A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3} \right) + \left(E + \frac{F}{T} + \frac{G}{T^2} \right) \lg \rho_w, \quad (4.1)$$

где ρ_w – плотность воды, дин/см³; T – температура, °C; A, B, C, D, E, F, G – константы; $A = -4,098$; $B = -3245,2$; $C = 2,2363 \cdot 10^5$; $D = -3,9984 \cdot 10^7$; $E = 13,957$; $F = -1262,3$; $G = 8,5641 \cdot 10^5$.

Приближенная зависимость ионного произведения воды только от температуры может быть выражена уравнением [2]:

$$\lg K_w = -\frac{6013,79}{T} - 23,6521 \cdot \lg T + 64,1013. \quad (4.2)$$

В нейтральных средах концентрации C_{H^+} и C_{OH^-} (или активности a_{H^+} и a_{OH^-}) равны между собой:

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ (при температуре } 25 \text{ }^\circ\text{C)}. \quad (4.3)$$

Степень диссоциации воды (α) при этой температуре составляет:

$$\alpha = \frac{C_{H^+}}{55,56} = \frac{10^{-7}}{55,56} = 1,8 \cdot 10^{-9}, \quad (4.4)$$

где 55,56 – молярная концентрация H_2O .

Таким образом, при температуре 25 °C диссоциируют только $1,8 \cdot 10^{-7}$ % молекул воды.

4.2. Изменение свойств H₂O

Изменение плотности и температуры H₂O влечет за собой прежде всего изменение диэлектрической проницаемости. В таблице 4.1 и на рис. 4.2 приведена диэлектрическая проницаемость H₂O в широком диапазоне плотности и температуры.

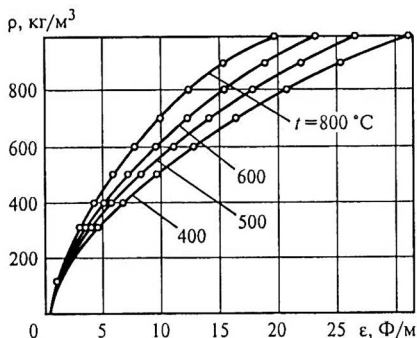


Рис. 4.2. Изотермы зависимости диэлектрической проницаемости H₂O от плотности

Таблица 4.1

Диэлектрическая проницаемость H₂O
в зависимости от плотности и температуры

Температура, °C	Плотность, кг/м ³									
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	84
100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	61
200	—	—	—	—	—	—	—	—	37	46
300	—	—	—	—	—	—	—	24,2	30	37
400	1,81	3,1	4,8	6,9	9,4	12,5	16,7	20,4	25,4	31
500	1,70	2,8	4,3	6,1	8,3	10,9	14,0	17,6	21,8	26,6
600	1,62	2,6	3,9	5,3	7,3	9,7	12,3	15,5	19,2	23,4
800	1,50	2,2	3,3	4,6	6,1	7,6	10,0	13,0	15,4	18,7

Из табл. 4.1 видно, что представления о H₂O как высокополярном растворителе справедливо лишь в сравнительно узком диапазоне умеренных температур и высоких плотностей. В области средних плотностей и температур H₂O по своей диэлектрической проницаемости приближается уже к слабополярным органическим растворителям.

Весьма наглядное представление об изменении свойств однофазной среды H_2O как в докритической, так и в сверхкритической области параметров дают изобары зависимости плотности и некоторых, связанных с ней свойств, от изменения температуры или энтальпии среды. Эти изобары сливаются практически в одну линию при сравнительно низкой температуре и сильно расходятся при повышении последней. Зависимость изменения плотности, энтальпии и диэлектрической проницаемости H_2O от температуры по изобаре приведена на рис. 4.3 для давления 24 МПа. Из рисунка 4.3 видно, что, хотя при изобарическом повышении температуры при сверхкритических давлениях изменение всех свойств H_2O происходит непрерывно, можно выделить три условные температурные зоны.

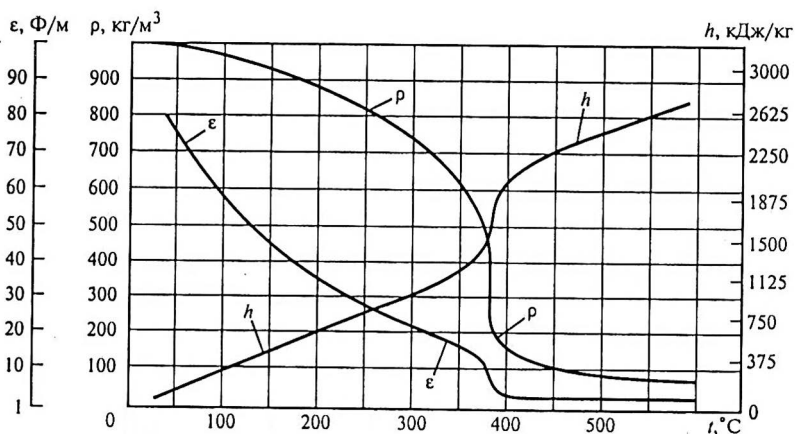


Рис. 4.3. Изобары зависимостей плотности, энтальпии и диэлектрической проницаемости H_2O от температуры при давлении 24 МПа

В первой зоне в области температур от 30 до 280 °С, изменения $(d\rho/dt)_p$ сравнительно невелики, и преобладающими поэтому здесь являются еще свойства H_2O , характерные для жидкого состояния. Однако даже сравнительно небольшое уменьшение плотности (от 1000 до 800 $кг/м^3$) приводит к значительному снижению полярности: диэлектрическая проницаемость H_2O уменьшается с 80 до 25 Ф/м, т.е. больше чем в три раза. Вторая температурная зона, являющаяся околосверхкритической, в которой температура изменяется от 280 до 400 °С, характеризуется резким приращением энтальпии теп-

лоносителя вблизи температуры, отвечающей максимальной теплоемкости. Определяющим в этой зоне является особенно резкое падение плотности (в 5–6) и полярности (примерно в 10 раз). В третьей температурной зоне от 400 до 600 °С, охватывающей область перегрева пара, абсолютные значения плотности и диэлектрической проницаемости становятся весьма малыми и существенно снижаются, что относится как к $(d\rho/dt)_p$, так и к $(d\varepsilon/dt)_p$.

При докритических давлениях, т.е. в области существования двухфазной среды H_2O , число степеней свободы уменьшается на единицу: плотность обеих фаз является одновременно функцией как давления, так и температуры. При этом вода и пар как растворитель при неизменности химической природы отличаются своей плотностью, что и обуславливает различие их остальных свойств, в том числе полярности. По мере повышения параметров плотность и диэлектрическая проницаемость воды непрерывно уменьшаются, а пара – увеличиваются до встречи в критической точке, как это видно из табл. 4.2 и рис. 4.4. Разница в физических свойствах воды и водяного пара по мере приближения к критической точке непрерывно уменьшается, свойства пара до известной степени приближаются к жидкости, а вода начинает приобретать некоторые свойства, присущие газам.

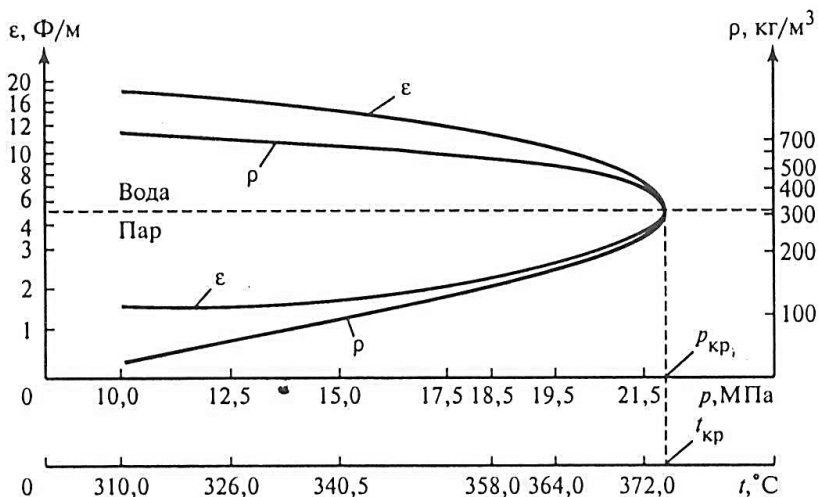


Рис. 4.4. Зависимости плотностей пара и воды и их диэлектрических проницаемостей от давления на линии насыщения

**Соотношение плотностей воды (ρ')
и водяного пара (ρ'') на линии насыщения**

Давление, МПа	Температура, °С	ρ''/ρ'
0,1	100	1:1050
1,0	180	1:176
10,0	310	1:12,9
14,0	335	1:7,5
18,0	355	1:4,3
22,0	372	1:1,84
22,57	374,15	1:1

По мере изменения свойств H_2O изменяются и характеристики H_2O как растворителя для отдельных примесей.

4.3. Образование паровых растворов

Чрезвычайно большое влияние на образование растворов и на сопутствующие процессы оказывает изменение электролитических свойств растворителя (воды), характеризующихся в первую очередь, ионным произведением воды. На образование паровых растворов, как и любых прочих растворов, влияют два основных фактора: прочность связей между частицами (ионами, атомами или молекулами) твердой фазы, характеризующаяся энергией кристаллической решетки соответствующего вещества при параметрах системы, а также энергетическое взаимодействие этих частиц с молекулами растворителя, характеризующееся энергией гидратации. Поэтому растворимость частиц в растворителе зависит от соотношения этих параметров.

Равновесная активность в паровой фазе различных веществ должна при прочих равных условиях быть обратно пропорциональной энергии их кристаллических решеток. Это подтверждается данными, приведенными на рис. 4.5, из которых следует, что чем выше энергия кристаллической решетки, тем меньшей растворимостью в паре обладает данное соединение. Влияние свойств кристаллической решетки твердой фазы на растворимость

в паре может быть проиллюстрировано на примере аморфной SiO_2 (рис. 4.6). Из рисунка 4.6 следует, что в широком диапазоне температур растворимость SiO_2 в водяном паре возрастает. Однако для большинства соединений характер зависимости растворимости в паре от температуры имеет другой характер (рис. 4.7).

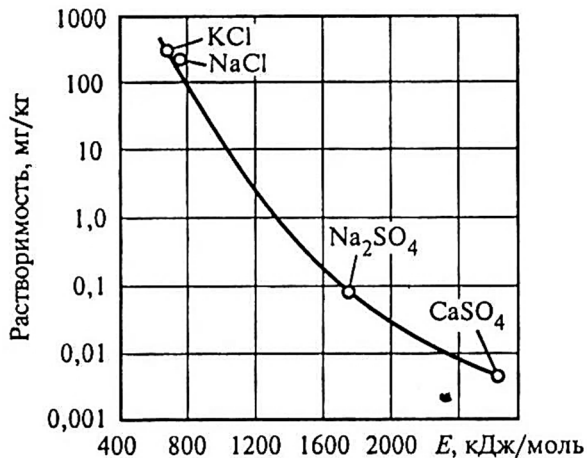


Рис. 4.5. Зависимость растворимости в водяном паре KCl , NaCl , Na_2SO_4 и CaSO_4 от энергии их кристаллической решетки E при давлении 30 МПа и температуре 500 °С

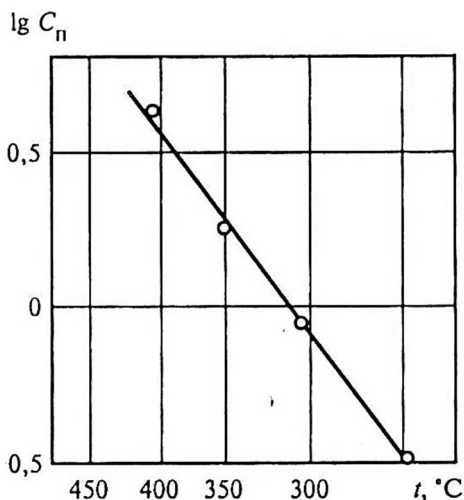


Рис. 4.6. Изохора растворимости аморфного диоксида кремния SiO_2 в водяном паре

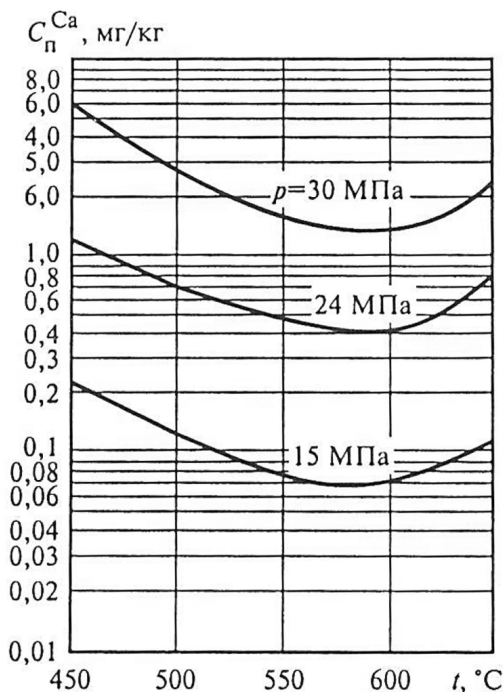


Рис. 4.7. Изобары растворимости CaCl₂ в зависимости от температуры

Это приводит к выводу, что основным фактором, обуславливающим характер изменения растворимости при постоянном давлении, является не изменение энергии кристаллической решетки твердой фазы, а изменение характера энергетического взаимодействия последней с растворителем. Это в свою очередь связано с отмеченными выше резкими изменениями свойств H₂O как растворителя при изменении параметров системы и, в первую очередь, с изменением ее плотности. Эта взаимосвязь наглядно проявляется при наложении изобар растворимости на соответствующие изобары плотности H₂O.

На рисунке 4.8 приведены зависимости изменения растворимости для гидроксида магния и плотности H₂O при давлении 24 МПа. Сопоставление этих зависимостей показывает, что фактором, определяющим характер изменения растворимости, является плотность H₂O.

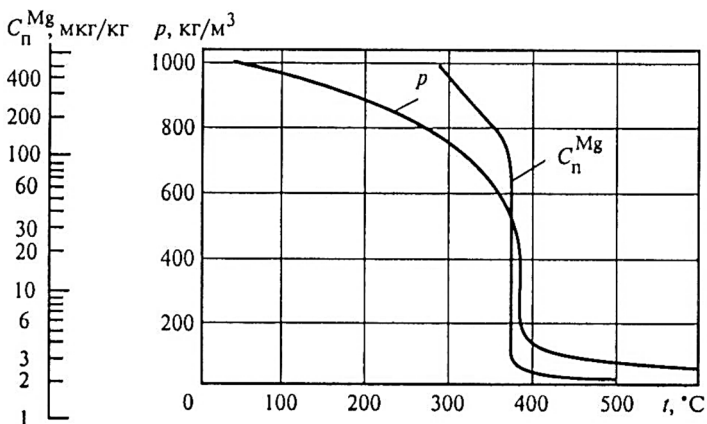


Рис. 4.8. Изменение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и плотности H_2O при давлении 24МПа

Однако нельзя объяснить характер изменения растворимости различных веществ в H_2O по изобаре только изменением свойств растворителя. Особенно это относится к тем случаям, в которых на изобарах наблюдается явно выраженный минимум растворимости (рис. 4.7), в то время как плотность H_2O по изобаре убывает непрерывно, хотя и не монотонно. Эта более сложная зависимость может быть раскрыта лишь с учетом второго фактора – температуры. Под влиянием первого фактора – уменьшения плотности H_2O – при повышении температуры по изобаре растворимость в H_2O любых полярных веществ должна бы только понижаться, следуя абсолютно строго характеру изменения самой плотности. Влияние второго фактора – уменьшение энергии кристаллической решетки при повышении температуры и постоянном давлении – должно было бы привести к непрерывному повышению растворимости неорганических веществ.

Реальные изобары растворимости являются выражением определенного сочетания упомянутых выше двух факторов. Резкое изобарическое понижение плотности пара по мере повышения температуры при сравнительно небольших перегревах в околокритической (докритической или сверхкритической) области приводит к тому, что растворимость любых полярных соединений в паре падает, но одновременное уменьшение энергии кристаллической решетки несколько тормозит этот процесс. Перегиб изобары

растворимости, характеризующий C_{\min} , наступает при той температуре, при которой ее влияние начинает преобладать над влиянием уменьшения плотности пара. Эта температура индивидуальна для каждого конкретного соединения и является, по-видимому, функцией температуры плавления вещества, при которой происходит полное разрушение кристаллической решетки. С этой точки зрения соли с одновалентными ионами должны лучше растворяться в паре, чем соли с двухвалентными ионами; последние в свою очередь лучше, чем соли с трехвалентными ионами, и т.д., что и подтверждается соответствующими экспериментальными данными. Таким образом, между растворимостью различных веществ в паре и энергией их кристаллической решетки существует определенная функциональная зависимость, которая до сих пор количественно еще не всегда раскрыта.

4.4. Зависимость растворимости веществ от плотности растворителя

Зависимость растворимости веществ от плотности растворителя, в данном случае H_2O , может быть найдена из допущения простой схемы взаимодействия между H_2O (водяным паром) и находящейся в контакте с ним твердой фазой вещества



с образованием в паровой фазе *ассоциатов* типа $KтАн \cdot mH_2O_{пар}$. При установлении равновесия и равенстве химических потенциалов (μ) в системе

$$\mu_{KтАн}^т + m\mu_{H_2O}^{пар} = \mu_{KтАн \cdot mH_2O}^{пар}, \quad (4.6)$$

активность ассоциата в растворе и активность растворителя будут между собой связаны через *константу равновесия* процесса K'_c :

$$K'_c = \frac{a_{KтАн \cdot mH_2O_{пар}}}{a_{H_2O_{пар}}^m}, \quad (4.7)$$

где $a_{KтАн \cdot mH_2O_{пар}}$, $a_{H_2O_{пар}}$ — активность ассоциата и растворителя (H_2O), моль/дм³.

Равновесная активность ассоциата $KтАн \cdot mH_2O_{пар}$ может быть вследствие чрезвычайной разбавленности паровых растворов заменена его весовой концентрацией $C_{п}$, а активность H_2O в паровой фазе для целей удобства расчетов – его плотностью ρ_{H_2O} , $кг/м^3$. Тогда

$$K_c = \frac{C_{п}}{\rho_{H_2O}^m}, \quad (4.8)$$

откуда

$$C_{п} = K_c \rho_{H_2O}^m. \quad (4.9)$$

В уравнениях (4.8) и (4.9) K_c – константа равновесия процесса; m – координационное число, т.е., среднестатистическое число постоянно сменяющихся молекул H_2O , составляющих в паровом растворе непосредственное окружение молекул или ионов. Как будет показано ниже, m в паровых растворах является функцией в основном химической природы растворенного компонента и изменяется мало при отсутствии изменения этой природы в довольно широком диапазоне давления и температуры.

Константа K_c отличается от классической константы равновесия K'_c тем, что величина $a_{H_2O_{пар}}$ заменена величиной $\rho_{H_2O_{пар}}$, что увеличивает K_c по сравнению с K'_c в $55,5^q$ раз, где q является так называемым истинным координационным числом и равно $(m + 1)$.

Значения координационного числа (как m , так и q) могут быть определены из выражения (4.8) при наличии данных о растворимости электролита в паре хотя бы при двух значениях его плотности в изотермических условиях.

В связи с тем, что функциональная связь между растворимостью данного вещества в H_2O ($C_{п}$) и плотностью (ρ_{H_2O}) осуществляется через константу равновесия K_c , обработка экспериментальных данных, как правило, проводится для изотермических условий. Наиболее удобными при этом координатами являются логарифмические, позволяющие получать прямолинейные зависимости между $C_{п}$ и ρ_{H_2O} :

$$\lg C_{п} = \lg K_c + m \lg \rho_{H_2O}. \quad (4.10)$$

На рисунках 4.9 и 4.10 приведены примеры изотерм растворимости для веществ различной химической природы: тангенсы углов наклона дают при этом численные значения m . Значения координационных чисел m и q для наиболее характерных примеров приведены в табл. 4.3.

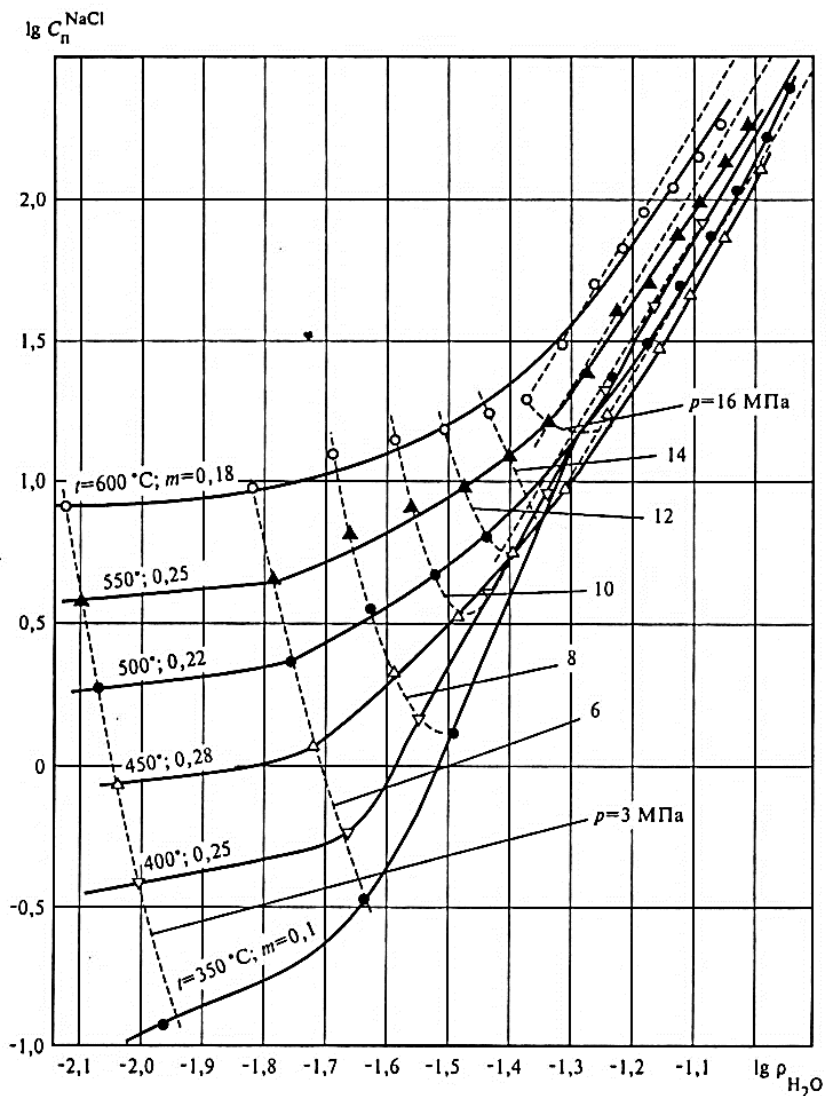


Рис. 4.9. Изотермы растворимости NaCl

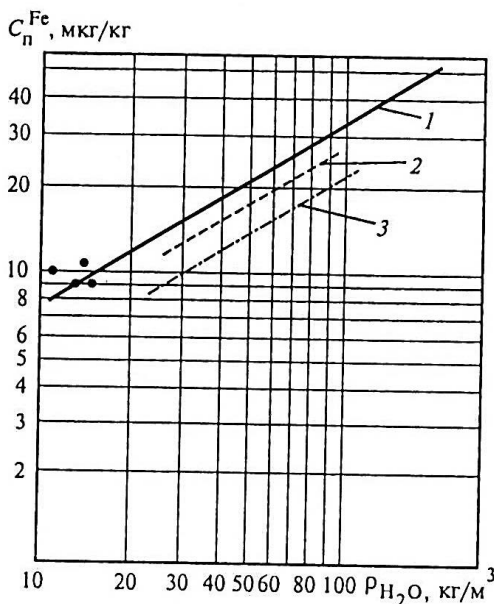


Рис. 4.10. Изотермы растворимости оксидов железа в перегретом паре:
 1 – $t = 400\text{ }^\circ\text{C}$; 2 – $t = 500\text{ }^\circ\text{C}$; 3 – $t = 550\text{ }^\circ\text{C}$

При использовании результатов экспериментальных исследований для сокращения числа пересчетов при построении изо-терм концентрацию растворенного электролита выражают не в принятых в физической химии объемных (моль/дм³), а в весовых (моль/кг) единицах измерения. Показатель степени m в выражении (4.8) уменьшится на единицу, так как

$$C_n \text{ (моль/дм}^3\text{)} = C_n \text{ (моль/кг)} \rho_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (кг/дм}^3\text{)}.$$

Именно поэтому координационные числа q на единицу больше m . В настоящее время установлено, что в области не слишком малых плотностей H_2O координационные числа остаются практически постоянными в довольно широком интервале температур. Эти значения невелики ($m \approx 0,6\text{--}2,2$) для соединений, проявляющих даже в водных растворах при комнатной температуре свойства слабых электролитов (кремневая кислота, гидроксиды железа, меди). Они заметно возрастают для солей с однозарядными ионами и оксида магния ($\sim 3\text{--}4$) и достигают наибольших значений для солей с поливалентными ионами ($\sim 8\text{--}9$).

Для соединений, являющихся в водных растворах при комнатной температуре слабыми электролитами, координационные числа закономерно убывают по мере уменьшения константы диссоциации электролита. У этих соединений координационные числа могут при определенных условиях сохранять свое значение как для паровых, так и для водных растворов (при $t < t_{кр}$).

Таблица 4.3

Координационные числа для некоторых соединений

Соединение	ρ_{H_2O} , кг/м ³	Температура, °С	m	q
Fe ₃ O ₄	10–200	350–570	0,60	1,60
SiO ₂ (α-кварц*)	5–50 50–700	400–500	1,0–1,1 2,0–2,2	2,0–2,1 3,0–3,2
CuO*	15–140	482–620	1,87	2,87
BeO	0,28–524	500	2,2	3,2 (среднее значение)
MgO	100–700	378–450	3,1	4,1
NaCl	10–16 25–32 56–100	350–600	0,18–1,0 1,0–4,5 3,26–4,4	1,18–2,0 2,0–5,5 4,26–5,4
CuO**	15–140	482–620	4,6	5,6
CaO	112–524	500	5,53	6,53
CaSO ₄	60–320 60–320 490–600	400 500–600 400	1,72 1,91 8	2,72 2,91 9
Na ₂ SO ₄	0,112–0,54	500	8,4	9,4 (среднее значение)

* При pH ≈ 7.

** При pH ≈ 9,5 (подщелачивание аммиаком).

Однако для электролитов, особенно для тех, которые характеризуются высокими значениями координационных чисел, оказалось, что координационное число уменьшается при снижении

плотности пара до некоторого «критического» значения для данного электролита. При этом снижение начинается тем раньше, чем выше значение m . Так, у сернокислого кальция заметное снижение координационного числа наблюдается при температуре 360–400 °С в области, где $\rho_{\text{H}_2\text{O}} < 400 \text{ кг/м}^3$. Уже при плотности 400–450 кг/м^3 значение m уменьшается до примерно 4,0.

Снижение значений m при значительном уменьшении плотности H_2O , особенно для тех электролитов, у которых $m > 4$, хорошо увязывается с общим представлением о том, что при неограниченном падении плотности растворителя координационное число m будет стремиться к нулю, т.е. объемная концентрация растворенного вещества не будет зависеть от плотности растворителя и будет соответствовать собственной упругости пара электролита в вакууме.

Обработка данных, представленных в виде изотерм, также дает возможность находить зависимость растворимости и констант равновесия от температуры и тем самым термодинамическую характеристику образования паровых растворов. В основу такой обработки может быть положено уравнение изохоры химической реакции:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (4.11)$$

Приближенное интегрирование этого уравнения приводит к выражению:

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + B; \quad (4.12)$$

$$\lg K_c = -\frac{\Delta H}{2,3RT} + B, \quad (4.13)$$

где R – универсальная газовая постоянная; ΔH – тепловой эффект растворения; B – постоянная интегрирования; K_c – константа равновесия, которая находится при обработке данных в виде изотерм растворимости в соответствии с уравнением (4.8).

Уравнение (4.13) показывает, что между $\lg K_c$ и T^{-1} должна существовать прямолинейная зависимость, а тангенс угла наклона прямых $\Delta H/2,3R$ характеризует тепловой эффект растворения.

При этом с достаточной степенью надежности можно применять интерполяцию и даже небольшую экстраполяцию в области температур, для которых экспериментальные данные отсутствуют.

Совместное решение уравнений (4.10) и (4.13) позволяет получить обобщенное уравнение растворимости вещества в паре (а иногда и в воде):

$$C_{\text{п}} = \rho^m \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT} + B\right) \quad (4.14)$$

или

$$\lg C_{\text{п}} = m \lg \rho_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{\Delta H}{2,3RT} + B, \quad (4.15)$$

где $B = \Delta S/R$, ΔS – изменение энтропии.

Уравнение (4.15) может быть решено относительно растворимости подстановкой различных значений плотности и температуры. В качестве примеров приведены уравнения для расчета растворимости оксидов железа и меди в паре [3,4]:

Для оксидов меди:

при $\text{pH} = 7,5$

$$\lg C_{\text{CuO}} = 1,87 \lg \rho_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{11280}{4,57T} + 1,67; \quad (4.16)$$

при $\text{pH} = 9,5$ (в присутствии аммиака)

$$\lg C_{\text{CuO}} = 4,72 \lg \rho_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{25600}{4,57T} + 5,01; \quad (4.17)$$

$$\lg C_{\text{Cu}_2\text{O}} = 5,40 \lg \rho_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{18900}{4,57T} + 3,64. \quad (4.18)$$

Для оксидов железа:

$$\lg C_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,61 \lg \rho_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{3050}{4,57T} - 7,15, \quad (4.19)$$

где C – концентрация, моль/кг; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – плотность пара, кг/м³; T – температура, К.

На рисунках 4.11–4.13 приведены номограммы для расчета растворимости в паре оксидов меди.

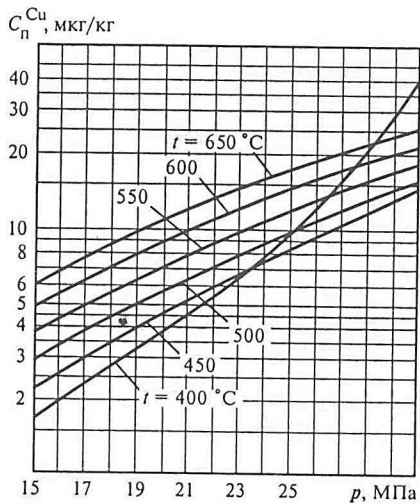


Рис. 4.11. Изотермы растворимости CuO в паре при сверхкритическом давлении ($pH = 7.5$)

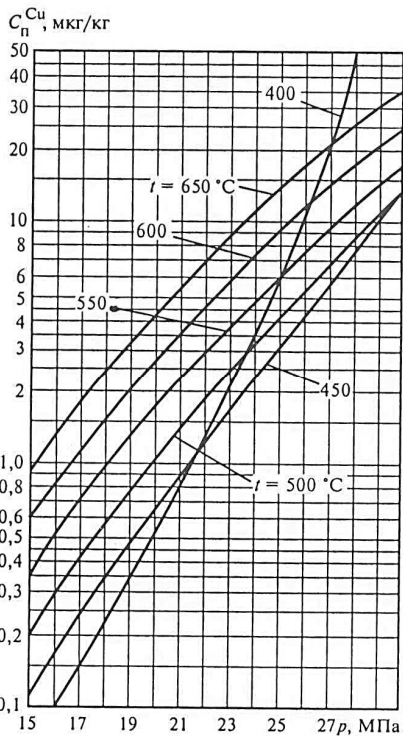


Рис. 4.12. Изотермы растворимости CuO в паре при сверхкритическом давлении и аминировании воды ($pH = 9,5$)

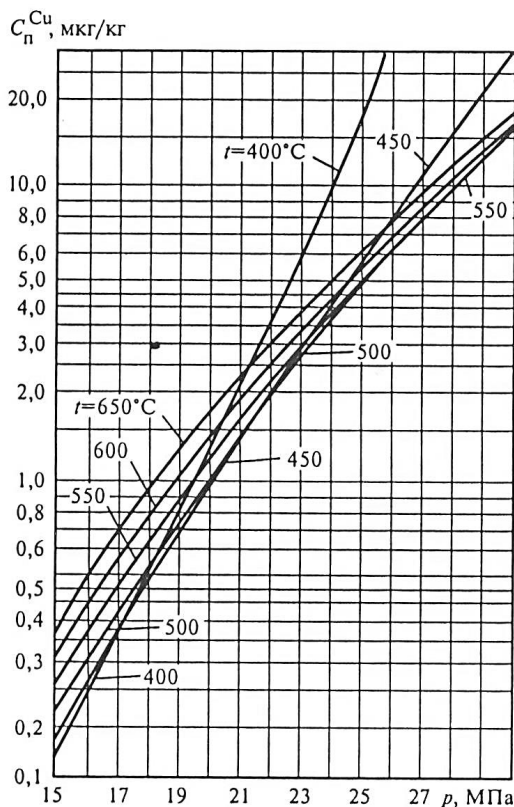
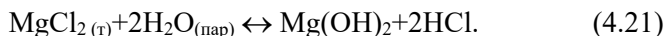
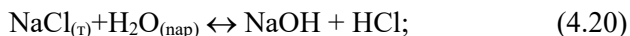


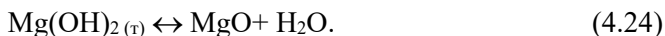
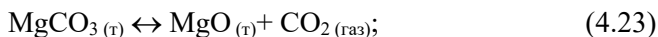
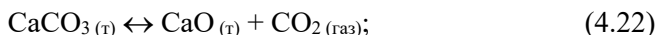
Рис. 4.13. Изотермы растворимости Cu_2O в паре при сверхкритическом давлении и аминировании воды ($\text{pH} = 9,5$)

Изложенные выше общие закономерности образования паровых растворов могут несколько нарушаться при изменении состава равновесной твердой фазы компонентов. Это может иметь место, прежде всего, в результате *гидролиза* в перегретом паре, при котором образуется более слабый и, как правило, летучий электролит. При этом может происходить образование смешанных фаз, причем растворимость продуктов гидролиза обычно отличается от растворимости исходных соединений. Примерами такого гидролиза могут служить реакции взаимодействия перегретого водяного пара с солями:



Вторая реакция в силу химических свойств $Mg(OH)_2$ протекает значительно глубже первой. Естественно, что такие процессы гидролиза чрезвычайно неприятны вследствие появления в паровой фазе сильной кислоты, вызывающей значительную коррозию конструкционных материалов при дальнейшем расширении и увлажнении пара. При повышении температуры гидролиз в паровой фазе протекает в результате: а) роста ионного произведения воды; б) понижения энергии кристаллической решетки соли, в) уменьшения констант диссоциации продуктов гидролиза (HCl , $NaOH$ и т.д.). Происходящий в условиях генерации пара непрерывный отвод газообразных продуктов гидролиза благоприятствует более глубокому протеканию процесса.

Состав твердой фазы, контактирующей с перегретым паром, может претерпевать изменения также и при термическом разложении твердой фазы с отщеплением молекул воды или ангидрида соответствующей кислоты, если твердая фаза представляет собой соль. При этом смешанные фазы, как правило, не образуются. Примерами такого рода фазовых превращений могут служить следующие гетерогенные реакции:



Контрольные вопросы

1. Какие характеристики теплоносителя изменяются при движении его по пароводяному тракту ТЭС и АЭС?
2. Как изменяется ионное произведение воды при повышении температуры и на какие процессы, протекающие в пароводяном тракте, может влиять изменение рН?
3. Как изменяются плотность и диэлектрическая проницаемость воды и пара в двухфазной среде?
4. Как влияет изменение плотности воды и пара в двухфазной среде на растворимость примесей в воде и равновесном с ней насыщенном паре?
5. Какие основные факторы влияют на образование паровых растворов?

6. Влияет ли энергия кристаллической решётки на растворимость примесей в паре? Если влияет, то почему?

7. На рис. 4.7 приведена зависимость растворимости CaCl_2 от температуры. Какими факторами можно объяснить наличие минимума на этой зависимости?

8. Что характеризует «координационное число» и как оно зависит от свойств электролита?

9. В уравнениях 1 и 2 для расчёта растворимости меди в паре координационные числа « m » отличаются значительно.
при $\text{pH} = 7,5$

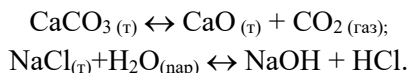
$$\lg C_{\text{CuO}} = 1,871 \lg \rho_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{11280}{4,57T} + 1,67; \quad (1)$$

при $\text{pH} = 9,5$ (в присутствии аммиака)

$$\lg C_{\text{CuO}} = 4,721 \lg \rho_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{25600}{4,57T} + 5,01. \quad (2)$$

Чем можно объяснить такое различие в значениях координационных чисел?

10. В каких случаях могут нарушаться общие закономерности образования паровых растворов? Чем определяется диапазон температур, в котором можно использовать установленную закономерность для расчёта растворимости? Рассмотреть на примере следующих реакций:



Список использованной литературы

1. Вукалович, М.П. Термодинамические свойства воды и водяного пара / М.П. Вукалович. – М.: Энергия, 1965.

2. The ASME handbook on water technology for thermal power systems. Editor-in-Chief P.Cohen. EPRI, USA, 1989.

3. Pokock, F. Solubility of Copper and its Oxides in Supercritical Steam / F. Pokock, D. Steward Power Plant Chemistry. – 2005. – Vol.7. – № 9. – P. 517–534.

4. Стырикович, М.А. Процессы генерации пара на электростанциях / М.А. Стырикович, О.И. Мартынова, З.Л. Миропольский. – М.: Энергия, 1969.

Глава 5. ПОСТУПЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ИЗ КИПЯЩЕЙ ВОДЫ В НАСЫЩЕННЫЙ ПАР

5.1. Загрязнение насыщенного пара вследствие механического уноса

Причинами загрязнения насыщенного пара примесями являются: *механический унос* с каплями влаги и *растворение в паре*. Унос примесей, определяемый влажностью пара (механический или *капельный унос*), происходит одинаково для всех примесей независимо от их химической природы, состояния и спектра дисперсности. Поэтому концентрация примесей в насыщенном паре, попавших в него вследствие только механического уноса, одинакова по любым примесям, находящимся в воде и равна

$$C_{\text{п}} = (C_{\text{в}}^{\text{раств}} + C_{\text{в}}^{\text{взв}}) \omega, \quad (5.1)$$

откуда

$$\omega = \frac{C_{\text{п}}}{C_{\text{в}}^{\text{раств}} + C_{\text{в}}^{\text{взв}}}, \quad (5.2)$$

где ω – коэффициент механического уноса примесей, численно равный влажности пара, выражаемый в процентах или долях от влажного пара; $C_{\text{п}}$ – концентрация примесей в паре; $C_{\text{в}}^{\text{раств}}$ и $C_{\text{в}}^{\text{взв}}$ – концентрация растворенных и взвешенных примесей в котловой воде.

Закономерности уноса влаги и методы уменьшения влажности пара зависят от многих факторов, основными из которых являются: скорость движения пара, высота парового пространства, нагрузка объема парового пространства, солесодержание котловой воды. При постоянной скорости движения пара и давлении на унос влаги с паром влияет высота парового пространства. При малой высоте парового пространства значительное количество капель влаги может достигать верха парового пространства и попадать в пароотводящие трубы даже при малой скорости подъема пара. С увеличением высоты парового пространства все большая часть капель, не достигнув уровня парозаборных труб, выпадает обратно на зеркало испарения. В связи с этим практически во всей области изменения нагрузки зеркала испарения по мере увеличения высоты парового пространства влажность пара должна

уменьшаться. Однако по мере того, как высота парового пространства становится больше высоты «подпрыгивания» наиболее высоко взлетающих капель, дальнейшее увеличение этого геометрического параметра не влияет на влажность пара. В этом случае пар будет увлекать только те капли, размеры которых настолько малы, что скорость их витания в паровом потоке будет меньше его подъемной скорости. Такие капли увлекаются вверх потоком пара независимо от высоты парового пространства. На рисунке 5.1 приведены данные, показывающие характер зависимости влажности пара от высоты парового пространства.

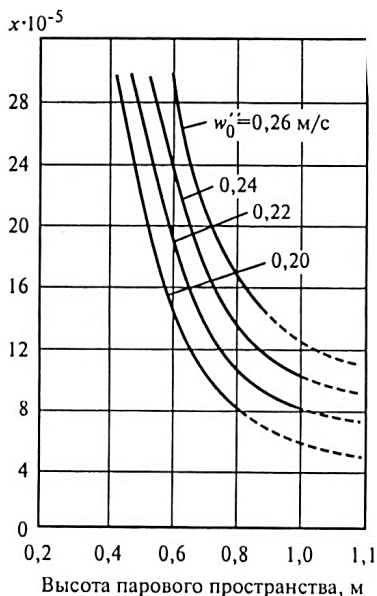


Рис. 5.1. Зависимость влажности пара от высоты парового пространства при различных скоростях пара

Меньшей скорости пара соответствует меньшая влажность при равных высотах парового пространства. На унос капель влаги влияет также и солесодержание котловой воды. На рисунке 5.2 приведены зависимости, показывающие характер изменения солесодержания пара и коэффициента механического уноса при изменении солесодержания воды. При увеличении солесодержания воды $C_{кв}$ до некоторой величины, называемой критической, солесодержание пара увеличивается пропорционально $C_{кв}$, т.е. коэф-

коэффициент механического уноса остается постоянным. При достижении критического солевого содержания котловой воды наблюдается резкое увеличение как солевого содержания пара, так и коэффициента механического уноса. Это явление может быть связано с уменьшением высоты парового пространства вследствие «набухания» уровня воды. Возможно также, что увеличивается содержание мелкодисперсной влаги. Но даже при полной осушке пара, т.е. при получении сухого насыщенного пара в нем будут содержаться различные примеси за счет их растворения в паре.

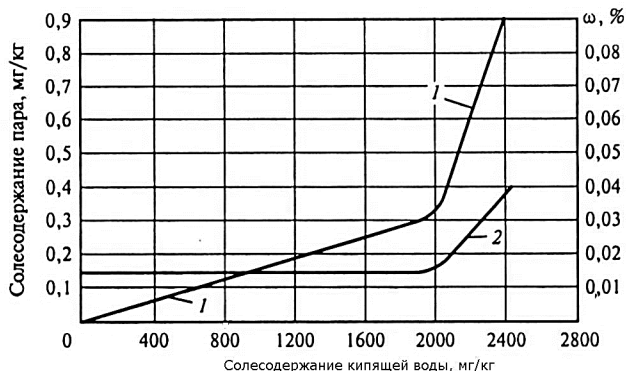


Рис. 5.2. Изменение солевого содержания пара и коэффициента уноса в зависимости от солевого содержания кипящей воды при постоянной скорости пара:
1 – солевоe содержание пара, 2 – коэффициент уноса

5.2. Физико-химические основы распределения примесей между кипящей водой и насыщенным паром

Переход нелетучих примесей кипящей воды в насыщенный пар происходит в условиях установления термодинамического равновесия в соответствии с законом распределения каких-либо веществ между двумя несмешивающимися растворителями. Количественно это равновесие характеризуется коэффициентом распределения K_p

$$K_p = \frac{a_n}{a_v} = \text{const}, \quad (5.3)$$

где a_n и a_v – активность растворенного вещества в паровой и водной фазах.

Для разбавленных растворов активности могут с достаточной степенью точности заменяться соответствующими концентрациями. При постоянной температуре и отвечающем ей при кипении воды постоянном давлении коэффициент распределения является величиной постоянной и индивидуальной для данного вещества, не зависящей от его начальной концентрации в какой-либо из фаз. Закон распределения строго соблюдается лишь при условии одинаковой формы существования (например, только молекулярной) растворенных веществ в обоих растворителях (фазах), а отвечающие этому условию коэффициенты распределения являются *термодинамически истинными* – $K_p^{\text{ист}}$, т.е. константами фазового равновесия. Коэффициент распределения молекулярной формы соединения называется *молекулярным коэффициентом распределения* ($K_p^{\text{мол}}$), а ионной формы – *ионным коэффициентом распределения* ($K_p^{\text{ион}}$). Ионный и молекулярный коэффициенты распределения зависят только от термодинамических параметров.

В отличие от истинного, так называемый *видимый коэффициент распределения* $K_p^{\text{вид}}$ представляет собой отношение общих концентраций растворенных веществ в паре ($C_{\text{п}}$) и воде ($C_{\text{в}}^{\text{раств}}$) без учета формы существования

$$K_p^{\text{вид}} = \frac{C_{\text{п}}}{C_{\text{в}}^{\text{раств}}}. \quad (5.4)$$

Коэффициенты распределения различны для различных примесей, поэтому загрязнение насыщенного пара за счет растворимости неодинаково по отдельным примесям воды и равно

$$C_{\text{п}} = C_{\text{в}}^{\text{раств}} K_p^{\text{вид}}. \quad (5.5)$$

Суммарное загрязнение насыщенного пара ($C_{\text{п}}^{\text{сум}}$) как за счет механического (капельного) уноса, так и за счет химического растворения равно:

$$C_{\text{п}}^{\text{сум}} = (C_{\text{в}}^{\text{раств}} + C_{\text{в}}^{\text{взв}}) \omega + C_{\text{в}}^{\text{раств}} K_p^{\text{вид}}. \quad (5.6)$$

Из уравнения (5.6) может быть получен суммарный коэффициент выноса, связывающий суммарные концентрации примесей в воде и в паре

$$K_{\text{сум}}^{\text{вын}} = \omega + \frac{K_{\text{р}}^{\text{вид}} C_{\text{в}}^{\text{раств}}}{C_{\text{в}}^{\text{раств}} + C_{\text{в}}^{\text{взв}}}. \quad (5.7)$$

Из уравнения (5.7) можно сделать важные для практики выводы: полная осушка пара не может предотвратить загрязнение пара примесями. Кроме того, содержание примесей в паре зависит от их концентрации (в любой форме) в воде, из которой пар получается. Последний вывод, в частности, может рассматриваться как физико-химические основы промывки пара.

Истинный коэффициент распределения характеризует как бы «перескок» растворенного компонента по изотерме из одной фазы в другую через область реально не существующих на линии насыщения плотностей. Можно допустить, что процесс растворения в паровой фазе характеризуется своим координационным числом m , тогда константа равновесия $K_{\text{с}}^{\text{п}}$ выразится как

$$K_{\text{с}}^{\text{п}} = \frac{C_{\text{п}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар})}^m}, \quad (5.8)$$

где $C_{\text{п}}$ – концентрация веществ в паре; $\rho_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар})}$ – плотность пара.

Из уравнения (5.8) следует, что

$$C_{\text{п}} = K_{\text{с}}^{\text{п}} \rho_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар})}^m. \quad (5.9)$$

Процесс растворения в жидкой фазе может принципиально характеризоваться другим, более высоким координационным числом p . Тогда соответствующая константа равновесия $K_{\text{с}}^{\text{в}}$ выразится как

$$K_{\text{с}}^{\text{в}} = \frac{C_{\text{в}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}(\text{вода})}^p}, \quad (5.10)$$

где $C_{\text{в}}$ – концентрация веществ в воде; $\rho_{\text{H}_2\text{O}(\text{вода})}^p$ – плотность воды.

По аналогии с 5.9:

$$C_{\text{в}} = K_{\text{с}}^{\text{в}} \rho_{\text{H}_2\text{O}}^p \cdot \quad (5.11)$$

При установившемся равновесии видимый коэффициент распределения будет равен:

$$K_{\text{р}}^{\text{вид}} = \frac{C_{\text{п}}}{C_{\text{в}}} = \frac{K_{\text{с}}^{\text{п}} \rho_{\text{H}_2\text{O}}^m}{K_{\text{с}}^{\text{в}} \rho_{\text{H}_2\text{O}}^p}. \quad (5.12)$$

Обработка экспериментальных данных показала, что при невысоких концентрациях примесей в жидкой фазе видимые коэффициенты распределения различных соединений между водой и сухим насыщенным паром являются простыми степенными функциями отношения плотности обеих фаз:

$$K_{\text{р}}^{\text{вид}} = \frac{C_{\text{п}}}{C_{\text{в}}} = \left(\frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{в}}} \right)^n, \quad (5.13)$$

где $\rho_{\text{п}}$, $\rho_{\text{в}}$ – плотность пара и воды, соответственно.

В этом уравнении показатель степени n сохраняет свое постоянное значение в широком диапазоне параметров. Появление единого показателя степени, однако, может иметь место лишь в том случае, если n не является функцией плотностей и индивидуальных координационных чисел m и p в паровой и жидкой фазах, а практически равно m . При таком допущении соответствующие константы равновесия являются функциями только температуры и, так как процесс распределения протекает изотермически, также равны между собой.

Зависимость (5.13) в логарифмических координатах выражается прямыми линиями – «лучами», которые под различными углами наклона, определяемыми соответствующим значением n для данного соединения, сходятся в критической точке воды, в которой для всех соединений $K_{\text{р}}^{\text{вид}} = 1$. На рисунке 5.3 приведена лучевая диаграмма основных исследованных до настоящего времени соединений. Сопоставление графика изменения плотности и полярности воды и пара (рис. 4.4) с зависимостью (5.13) приводит к выводу о наличии общих закономерностей в поведении растворов различных соединений как в однофазной, так и в двухфазной областях: увеличение коэффициентов распределения с ростом давления является по существу следствием увеличения

плотности и полярности насыщенного пара при одновременном уменьшении этих же свойств воды.

Убедительным доказательством такого вывода является практическое совпадение гидратационных характеристик m (табл. 4.3) и n (табл. 5.1). Это дает возможность определения коэффициентов распределения за счет использования показателя степени m в уравнении (4.9), полученном при исследовании растворимости какого-либо соединения в перегретом паре.

Последовательность расположения соединений по признаку возрастания координационных чисел m и n полностью отвечает их химической природе, т.е. возрастанию силы электролита, а для сильных электролитов – также еще и возрастанию валентности.

Таблица 5.1

Максимальные координационные числа n молекулярной формы различных соединений на линии насыщения

Твердая фаза	Простейшая гидратная форма	n	Твердая фаза	Простейшая гидратная форма	n
Fe ₃ O ₄	$x\text{FeOOH} \cdot y\text{Fe}(\text{OH})_2$	0,64	BeO	Be(OH) ₂	2,2*
Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃ –AlOOH	0,77	MgO	Mg(OH) ₂	3,1*
B ₂ O ₃	HBO ₂	0,88	Na ₂ O	NaOH	4,1
J ₂	HJO	1,5	LiCl	–	3,4
SiO ₂	H ₂ SiO ₃ –H ₄ SiO ₄	1,9	NaCl	–	4,4
CuO	Cu(OH) ₂	1,18	CaO	Ca(OH) ₂	5,5
NiO	Ni(OH) ₂	1,07	CaSO ₄	–	8,4
CuO	Cu(OH) ₂	1,87*	Na ₂ SO ₄	–	8,4

* Получено путем пересчета по уравнению для однофазной области.

Из совместного рассмотрения рис. 5.3 и табл. 5.1 видно, что все соединения можно разделить на три группы:

а) очень слабые электролиты (гидратированные оксиды железа, меди, алюминия и т.д.), которые слабо реагируют на изменение плотности H₂O и поэтому характеризуются наиболее высокими коэффициентами распределения и малыми значениями координационных чисел ($n < 1$);

б) слабые электролиты (типа кремнекислоты) с $n = 1,0\text{--}3,0$;

в) сильные электролиты с $n = 4,0-9,0$, резко реагирующие на изменение плотности и очень слабо переходящие из кипящей воды в пар. В последнюю категорию соединений попадают также комплексные соединения, образующиеся, например, при амминировании питательной воды.

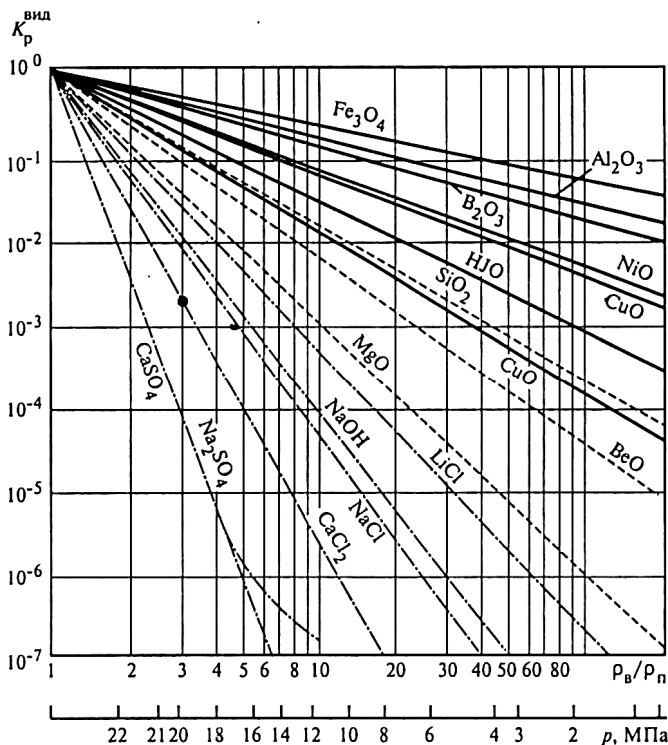


Рис. 5.3. Лучевая диаграмма коэффициентов распределения различных примесей

Приведенные на рис. 5.3 «лучи» слабых электролитов отражают молекулярные коэффициенты распределения этих соединений. При подщелачивании или подкислении слабый электролит (гидратированный оксид), представляющий собой в химическом отношении кислоту или основание, в заметных количествах переходит из молекулярной формы в ионную. При этом видимые коэффициенты распределения уменьшаются и, в отличие от истинных, являются функцией не только параметров системы, но и значения рН, характеризующей

ющего степень изменения формы соединения, т.е. отклонения системы от чисто молекулярной (или ионной) формы.

Видимый, ионный и молекулярный коэффициенты распределения (для конкретных параметров) связаны между собой следующим соотношением:

$$K_p^{\text{вид}} = K_p^{\text{мол}} \beta + K_p^{\text{ион}} (1 - \beta), \quad (5.14)$$

где β – доля молекулярной формы в общем содержании данного соединения в растворе, являющаяся функцией рН и температуры; $(1 - \beta)$ – доля ионной формы.

Второе слагаемое правой части уравнения (5.14) приобретает практическое значение лишь при относительно высоких давлениях и значениях $(1 - \beta)$, приближающихся к единице. Это может иметь место в области значений рН, сильно отличающихся от нейтральных. В остальных же случаях

$$K_p^{\text{вид}} = K_p^{\text{мол}} \beta. \quad (5.15)$$

На рисунке 5.4 приведена зависимость видимых коэффициентов распределения гидратированных оксидов алюминия, железа, меди и кремния от рН.

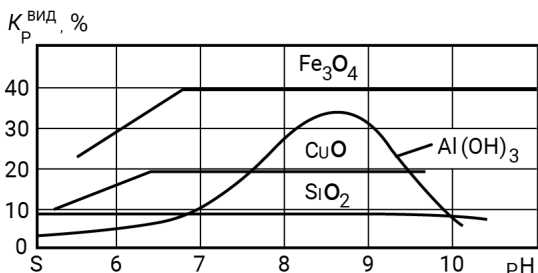


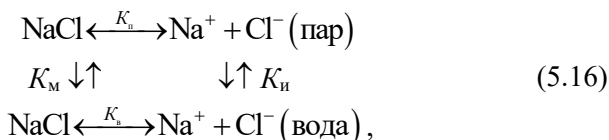
Рис. 5.4. Зависимость видимых коэффициентов распределения некоторых оксидов при давлении 18 МПа

Первое соединение характеризуется ярко выраженным амфотерным характером и поэтому максимальные значения $K_p^{\text{вид}}$ соответствуют сравнительно узкому интервалу значений рН. Гидратированные оксиды железа проявляют слабо выраженные кислотные свойства лишь при $\text{pH} > 11$, а основные – при $\text{pH} < 7$, в связи с чем максимальные значения видимых коэффициентов распределения охватывают широкую область значений рН.

Это же наблюдается и у оксидов меди; для кремнекислоты заметное снижение $K_p^{\text{взд}}$ вследствие появления ионной формы начинается наблюдаться при $\text{pH} > 10$.

Коэффициенты распределения сильных электролитов – солей сильных оснований и кислот – не зависят от значения pH , так как изменения последнего не приводят к изменению их формы существования в воде. Однако эта форма, а вместе с ней и коэффициент распределения изменяются под влиянием другого фактора – концентрации. Растворы солей как в воде, так и в паре высоких параметров представляют собой системы двух форм – ионной и молекулярной, каждая из которых должна, так же как у слабых электролитов, характеризоваться своим, индивидуальным коэффициентом распределения.

При распределении соли типа хлористого натрия между водой и паром установившиеся равновесия описываются схемой:



где K_M , $K_{\text{и}}$ – соответственно молекулярный и ионный коэффициент распределения; $K_{\text{п}}$, $K_{\text{в}}$ – соответственно константа диссоциации молекулы соли в паре и воде.

В этой системе, кроме межфазовых равновесий, определяющихся константами фазовых равновесий (молекулярным и ионным коэффициентами распределения), существуют еще внутрифазовые равновесия, определяющиеся константами диссоциации соли в воде и паре.

При этом

$$\left. \begin{array}{l} K_M = a_{\text{NaCl}_p} / a_{\text{NaCl}_v} = C_{\text{п}}(1 - \alpha_{\text{п}}) / C_{\text{в}}(1 - \alpha_{\text{в}}); \\ K_{\text{и}} = a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-} / a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-} = C_{\text{п}}^2 \alpha_{\text{п}}^2 f_{\text{п}}^2 / C_{\text{в}}^2 \alpha_{\text{в}}^2 f_{\text{в}}^2; \\ K_{\text{в}} = a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-} / a_{\text{NaCl}_v} = C_{\text{в}} \alpha_{\text{в}}^2 / (1 - \alpha_{\text{в}}); \\ K_{\text{п}} = a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-} / a_{\text{NaCl}_p} = C_{\text{п}} \alpha_{\text{п}}^2 f_{\text{п}}^2 / (1 - \alpha_{\text{п}}), \end{array} \right\} \quad (5.17)$$

где a_{Na^+} , a_{Cl^-} , a_{NaCl} – активность ионов натрия, хлоридов и молекул хлористого натрия; $C_{\text{п}}$, $C_{\text{в}}$ – концентрация соли в паре и воде, моль/кг; $\alpha_{\text{п}}$, $\alpha_{\text{в}}$ – степень диссоциации соли в паре и воде;

$f_{\text{п}}, f_{\text{в}}$ – средний коэффициент активности ионов в паре и воде. Эти четыре константы являются функциями только температуры; они связаны между собой соотношением

$$\frac{K_{\text{р}}^{\text{ион}}}{K_{\text{р}}^{\text{мол}}} = \frac{K_{\text{п}}}{K_{\text{в}}} . \quad (5.18)$$

Совместное преобразование уравнений (5.13) и (5.14) дает выражение

$$K_{\text{сум}}^{\text{вид}} = K_{\text{р}}^{\text{мол}} (1 - \alpha) + \frac{f_{\text{в}}}{f_{\text{п}}} \sqrt{K_{\text{р}}^{\text{ион}} \alpha_{\text{в}}} . \quad (5.19)$$

Однако коэффициент активности есть функция αC , следовательно, видимый коэффициент распределения есть функция только одной переменной – $\alpha_{\text{в}}$ или концентрации C (рис. 5.5). При $\alpha = 1$ $K_{\text{р}}^{\text{вид}} = K_{\text{р}}^{\text{ион}}$; при $\alpha = 0$ $K_{\text{р}}^{\text{вид}} = K_{\text{р}}^{\text{мол}}$ (рис. 5.6).

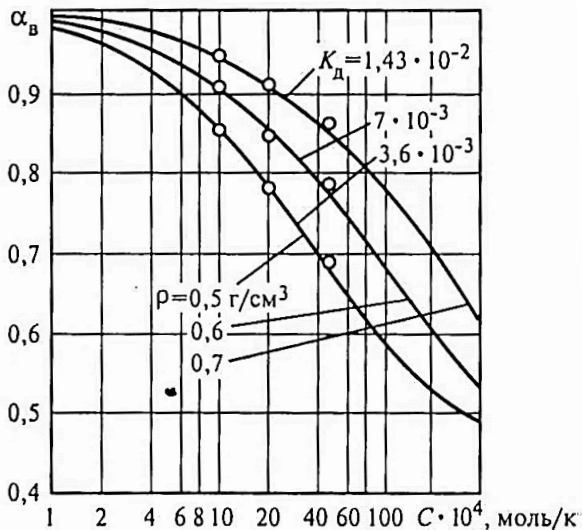


Рис. 5.5. Зависимость степени диссоциации NaCl от концентрации в воде (на линии насыщения)

Таким образом, видимый коэффициент распределения достигает наибольшего значения, когда в воде находятся только молекулы, и наименьшего, когда в воде находятся только ионы. Изменение происходит монотонно вместе с изменением концентра-

ции. Прямая линия зависимости C_{II} от C_B в логарифмических координатах будет иметь наклон, больший единицы $\left(\frac{d \lg C_{II}}{d \lg C_B}\right) > 1$, асимптотически стремящийся к единице при приближении к бесконечно малой концентрации, когда в воде находятся только ионы.

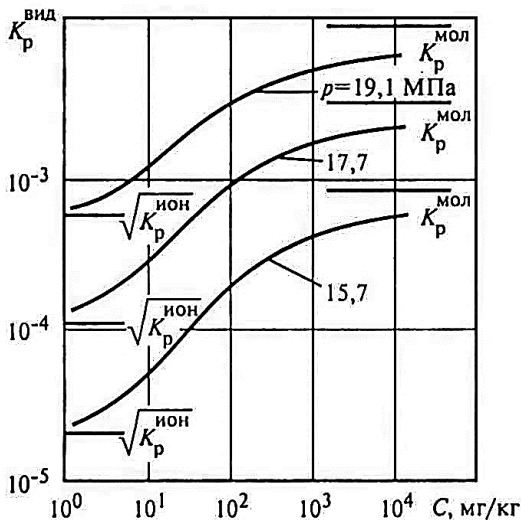


Рис. 5.6. Зависимость видимого коэффициента распределения хлористого натрия от его концентрации

На рисунке 5.6 приведена графическая зависимость видимого коэффициента распределения хлористого натрия от концентрации для давлений 15,7, 17,7 и 19,1 МПа. На рисунке 5.7 представлены зависимости коэффициентов распределения K_M и $\sqrt{K_{II}^{\text{ион}}}$ от отношения плотностей на линии насыщения. Эти зависимости линейны и представляют собой лучи, сходящиеся в критической точке. В данном случае так же, как и ранее, использовано значение не $K_p^{\text{ион}}$, а $\sqrt{K_p^{\text{ион}}} = \alpha_n C_n f_n / (\alpha_b C_b f_b)$, так как именно эта величина представляет собой отношение ионных концентраций в паре и воде, т.е. ту характеристику, которую следует называть ионным коэффициентом распределения. Каждому значению α_b соответ-

ствуется своя кривая со своим значением видимого коэффициента распределения, при этом $\sqrt{K_p^{\text{ион}}} < K_p^{\text{вид}} < K_p^{\text{мол}}$.

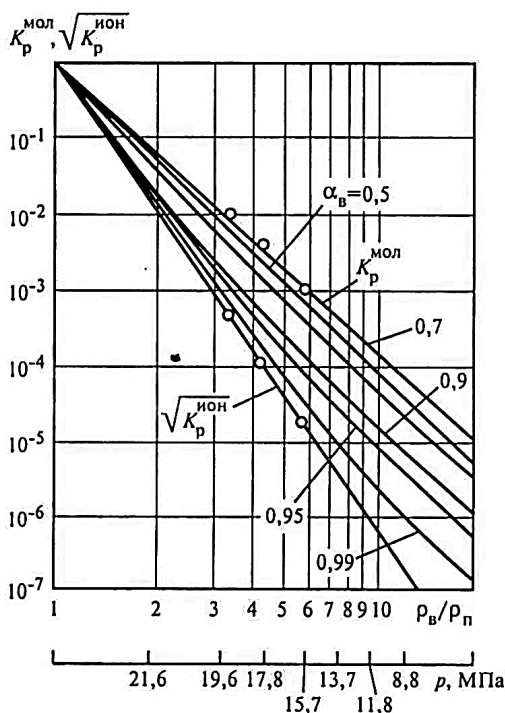


Рис. 5.7. Коэффициенты распределения NaCl между водой и паром на линии насыщения

В связи с тем, что основная часть NaCl находится как в воде, так и в паре в виде молекул (рис. 5.8), $K_p^{\text{вид}}$ практически определяется молекулярным коэффициентом распределения. Зависимости $K_p^{\text{вид}}$ от давления, представленные на рис. 5.3 для различных соединений, соответствуют одновременному присутствию как молекулярной, так и ионной форм. Следует отметить, что для солей типа сульфата натрия, переходящих в пар даже при высоких давлениях (18–19 МПа) за счет растворимости в значительно меньшей степени, чем за счет механического уноса, это обстоятельство не имеет практического значения.

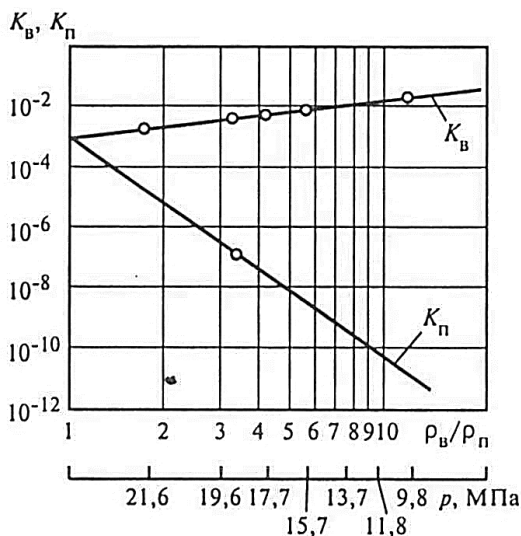
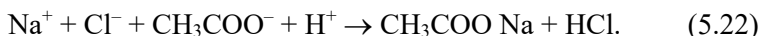
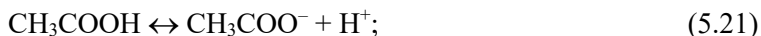


Рис. 5.8. Константы диссоциации NaCl в воде K_B и паре K_n от отношения плотностей воды и пара (на линии насыщения)

На видимый коэффициент распределения сильных электролитов влияет присутствие в кипящей воде органических примесей, например, уксусной или муравьиной кислоты. Например, в присутствии уксусной кислоты в воде, содержащей NaCl, будут протекать следующие процессы: диссоциация NaCl, диссоциация уксусной кислоты, образование новых соединений, которые также будут переходить в пар:



В связи с тем, что коэффициент распределения для NaCl ниже, чем для HCl, в присутствии уксусной кислоты видимый коэффициент распределения хлоридов повышается (рис. 5.9). Аналогичные процессы протекают в воде, содержащей Na_2SO_4 и уксусную кислоту. В этом случае образуется H_2SO_4 , видимый коэффициент распределения которой выше, чем Na_2SO_4 .

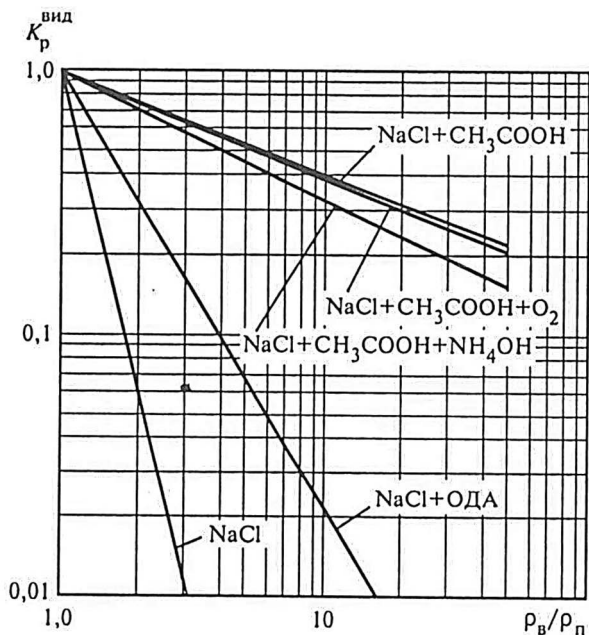
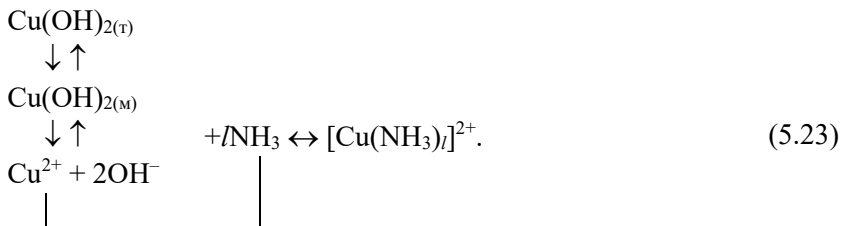


Рис. 5.9. Видимый коэффициент распределения хлоридов в присутствии различных корректирующих реагентов (ОДА – октадециламин)

Распределение между водой и паром комплексных соединений должно происходить по закону распределения сильных электролитов из-за наличия в их молекулах ионных связей, что и наблюдается, например, при связывании гидратированных оксидов меди в аммиачные комплексы – аммиакаты. Видимый коэффициент распределения комплексного соединения определяется структурой комплекса и степенью закомплексовывания иона металла, т.е. долей комплексного соединения в общем содержании всех форм соединений данного металла в воде:



Равновесие процесса образования аммиачного комплекса характеризуется константой нестойкости, равной:

$$K_{\text{нест}} = \frac{C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}}}{C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot C_{\text{NH}_3}^i} . \quad (5.24)$$

Переход в пар молекулярной формы гидроксидов меди будет, как уже указывалось, происходить в значительно большей степени, чем комплексной формы. Отношение, характеризующее долю молекул гидратированных оксидов меди (γ), будет связывать между собой истинный (молекулярный) и видимый (смесь молекул и комплексов) коэффициенты распределения:

$$K_p^{\text{вид}} = K_p^{\text{мол}} \cdot \gamma . \quad (5.25)$$

Применительно к реакциям (5.23) уравнение (5.25) может быть представлено в виде

$$\gamma = \frac{C_{\text{Cu}(\text{OH})_{2,n}}}{C_{\text{Cu}(\text{OH})_2} \cdot C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}}} . \quad (5.26)$$

На рисунке 5.10 представлена зависимость отношения видимого коэффициента распределения оксидов меди к молекулярному коэффициенту распределения от концентрации аммиака в воде при давлении 18,0 МПа.

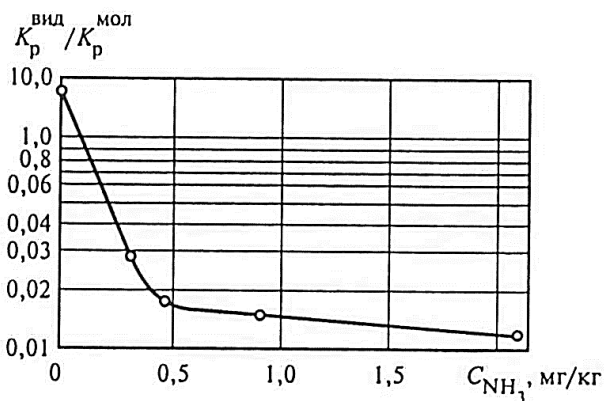


Рис. 5.10. Зависимости отношения $K_p^{\text{вид}}/K_p^{\text{мол}}$ для CuO от концентрации аммиака в воде при давлении 18МПа

Важно отметить, что, хотя с ростом концентрации аммиака увеличивается рН воды, снижение видимого коэффициента распределения не является следствием повышения рН, т.е. возрастания концентрации ионов OH^- , как это имеет место для некоторых оксидов металлов. Повышение рН в тех же пределах за счет дозирования NaOH не оказывает влияния на значение видимого коэффициента распределения оксидов меди (рис. 5.11).

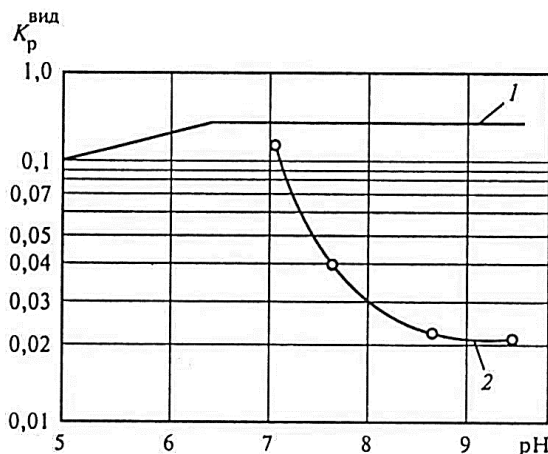


Рис. 5.11. Влияние рН на коэффициент распределения оксида меди:
1 – в присутствии NaOH , 2 – в присутствии NH_4OH

Все рассмотренные выше коэффициенты распределения солей, продуктов коррозии, кремнекислоты характеризуют поведение только истинно растворенной в воде и паре формы этих соединений. Если же в воде имеется нерастворенная, т.е. полимерная – коллоидно- или грубодисперсная фаза (шлам), которая переносится только с влагой, то следует пользоваться коэффициентом выноса $K_{\text{сум}}^{\text{вын}}$ (5.7), характеризующим процесс загрязнения пара.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие пути поступления примесей из кипящей воды в насыщенный пар?
2. Какие факторы влияют на капельный унос примесей из кипящей воды в насыщенный пар?

3. Какие примеси поступают из кипящей в воды в насыщенный пар за счёт капельного уноса?

4. Отличается ли соотношение примесей в кипящей воде и насыщенном паре при капельном уносе?

5. Что такое видимый коэффициент распределения примесей между кипящей водой и насыщенным паром?

6. Что характеризуют молекулярный, ионный и видимый коэффициенты распределения примесей между кипящей водой и насыщенным паром?

7. Какая связь существует между видимым, ионным и молекулярным коэффициентами распределения?

8. Какие факторы влияют на видимые коэффициенты распределения сильных электролитов?

9. Какие факторы влияют на видимые коэффициенты распределения слабых электролитов?

10. Существует ли зависимость между видимыми коэффициентами распределения и отношением плотностей пара и воды на линии насыщения?

11. Рассчитать концентрацию железа и хлоридов в паре при давлении 18 МПа для следующих условий: влажность пара равна 0%; коэффициент распределения железа равен 0,4, а хлоридов – 4×10^{-3} ; концентрация железа в котловой воде равна 200 мг/дм³, растворимость – 80 мг/дм³, концентрация хлоридов в котловой воде – 200 мг/ дм³. Как изменится концентрация железа и хлоридов в паре, если влажность пара увеличится до 0,5%?

Ответ: $[Fe]^{HP} = 32$ и 33 мг/дм³; $[Cl]^{HP} = 0,8$ и $1,8$ мг/дм³.

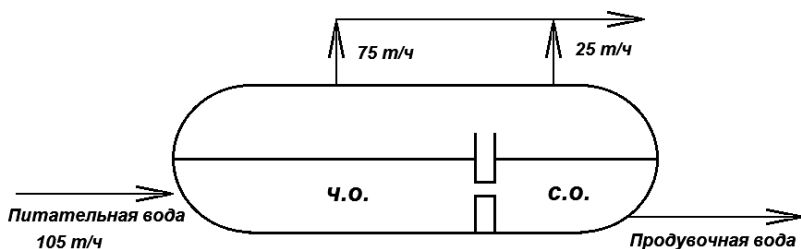
12. Рассчитать ионный коэффициент распределения оксидов железа при давлении 13,8 МПа, если рН воды 6,0, доля молекул 0,7, видимый коэффициент распределения равен 0,3, а молекулярный – 0,4.

Ответ: 0,067.

13. Рассчитать концентрацию железа в паре для следующих условий: влажность пара 0,4%; концентрация общего железа в котловой воде 200 мг/дм³, а растворенного железа в котловой воде 100 мг/дм³; коэффициент распределения равен 40%. Как изменится концентрация железа в паре, если влажность будет равна 0.

Ответ: $[Fe]^{HP} = 40,8$ мг/дм³.

14. Рассчитать концентрации железа и хлоридов в насыщенном паре барабанного котла с двухступенчатым испарением (см. схему): Расход питательной воды 105 т/ч, влажность пара – 0,2%. Концентрация железа в чистом отсеке 80 мкг/дм³, в солевом – 150 мкг/дм³. Растворимость железа в котловой воде – 100 мкг/дм³; видимый коэффициент распределения железа – 0,3. Концентрация хлоридов в чистом отсеке 10 мкг/дм³, в солевом – 20 мкг/дм³; видимый коэффициент распределения хлоридов – 10⁻³.



Ответ: $[Fe]^{НП} = 25,7 \text{ мкг/дм}^3$, $[Cl]^{НП} = 3,75 \cdot 10^{-2} \text{ мкг/дм}^3$.

Список использованной литературы

1. Стырикович М.А. Процессы генерации пара на электростанциях / М.А. Стырикович, О.И. Мартынова, З.Л. Миропольский. – М.: Энергия, 1969.
2. Влияние продуктов термолитза органики уксусной и муравьиной кислот на коэффициент распределения хлоридов между водой и паром / О.И. Мартынова, Т.И. Петрова, А.А. Зонов и др. // Труды 12-й Международной конференции по свойствам воды и пара. – Орландо (США). – Сентябрь 1995. – Р. 800–807.
3. Мартынова, О.И., Петрова Т.И. Самойлов Ю.Ф. Влияние аммиака на коэффициент распределения продуктов коррозии меди между водой и паром / О.И. Мартынова, Т.И. Петрова, Ю.Ф. Самойлов // Теплоэнергетика. – 1969. – №5. – С. 72–75.

Глава 6. ПОВЕДЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПАРОВОДЯНОМ ТРАКТЕ ТЭС И АЭС И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РАБОТУ ОБОРУДОВАНИЯ

6.1. Поступление органических примесей в пароводяной тракт ТЭС и АЭС

Заметное влияние на качество воды и пара на ТЭС и АЭС оказывают органические примеси, поведение которых в пароводяном тракте энергетического оборудования изучено не так полно, как неорганических. Повышенный интерес к органическим соединениям вызван в первую очередь их влиянием на коррозионные процессы. Установлено, что органические примеси интенсифицируют коррозионные процессы практически всех элементов энергетического оборудования. До сравнительно недавнего времени контроль за содержанием органических примесей в природных водных источниках проводился только санитарно-гигиеническими службами. Энергетиков органические соединения в природных водных источниках интересовали только с точки зрения эффективности работы систем предварительной очистки добавочной воды. Дальнейшее поведение органических примесей в контурах электростанций не прослеживалось, поэтому их содержание не контролировалось и не нормировалось. Установлено, что в пароводяном тракте ТЭС и АЭС содержатся сотни различных органических соединений, при этом часть из них разлагается в области высоких температур с образованием органических кислот (уксусная, муравьиная и др.) и их солей. При разложении ионитов также образуются кислоты: при разложении катионитов в воду переходят ионы SO_4^{2-} , которые приводят к образованию H_2SO_4 . Одним из результатов разложения органических соединений является снижение рН питательной воды и пара. Органические кислоты могут взаимодействовать с ионами железа, содержащимися в воде, в результате чего на поверхности оборудования могут образовываться отложения органических соединений. В зоне начала конденсации пара в паровых турбинах происходит концентрирование органических примесей в каплях влаги.

В первую очередь это относится к органическим кислотам (уксусная и муравьиная). Это приводит к резкому повышению содержания кислот в жидких пленках, образующихся на поверхности турбинных лопаток. Следствием этого процесса является резкое снижение рН жидких пленок, что уменьшает ресурс работы оборудования и приводит к коррозионным разрушениям.

Все органические примеси, поступающие в пароводяной тракт, можно разделить на два основных типа: природные, вымываемые из почвы, и техногенные, т.е. поступающие в результате сброса сточных вод промышленных предприятий, сельскохозяйственных комплексов и др. Основными источниками поступления органических соединений в пароводяной тракт ТЭС и АЭС являются: недостаточно очищенная в системах предварительной очистки добавочная вода; охлаждающая вода, поступающая в конденсат в результате присосов в конденсаторах; масла; органические реагенты, используемые при кондиционировании теплоносителя, отмывке и консервации оборудования; ионообменные смолы.

Примеси, поступающие с присосами охлаждающей воды. Для охлаждения пара в конденсаторах турбин используется природная вода. В результате присосов охлаждающей воды в конденсаторах в пароводяной тракт ТЭС и АЭС поступают примеси, содержащиеся в природной воде, в том числе, и органические. Не вдаваясь в рассмотрение широкого спектра органических соединений техногенного происхождения, загрязняющих водоемы, следует отметить, что преобладающими загрязнениями природных вод природного происхождения являются гумусовые вещества с широким диапазоном молекулярной массы – примерно от 700 до 300000 ед., т.е. содержащиеся не в растворенном виде, а в коллоидной форме. Гумусовые вещества имеют очень сложную природу – в их структуре присутствуют разнообразные ароматические, карбоксильные, фенольные и карбонильные группы, соединенные между собой водородными и пептидными связями. Соотношение между отдельными функциональными группами зависит от природы почвы, характера водного потока и т.д. Из свойств самих гуминовых кислот интерес для энергетики представляет их склонность к образованию коллоидных структурных систем и устойчивых комплексов с катионами ряда металлов и кремнекис-

лоты, зависящая от рН среды. Это делает гуминовые кислоты хорошим «переносчиком» этих соединений в пароводяной тракте электростанций, так как комплексные соединения практически не удаляются системами очистки добавочной воды и турбинного конденсата. Кроме того, способность к образованию растворимых железо-гуминовых комплексов может быть причиной разрушения защитной оксидной пленки на поверхности сталей в низкотемпературной части конденсатно-питательного тракта ТЭС и АЭС. Однако наиболее коррозионно-активными являются продукты разложения высокомолекулярных органических соединений, образующиеся в высокотемпературной части энергетических установок.

Хлорирование охлаждающей воды с целью борьбы с микроорганизмами до настоящего времени является преобладающим процессом. В то же время сейчас уже хорошо известно, что дозируемый в воду хлор может взаимодействовать с частью органических загрязнений воды, в частности, с резорциновыми структурами гуминовых и фульвокислот с образованием неионогенной «хлорорганики». Молекулы последней термически неустойчивы и могут подвергаться термолузу с образованием коррозионно-агрессивных хлоридов и алифатических кислот. Из хлорпроизводных этого класса пока твердо установленными являются хлороформ, тетрахлорэтан и ряд других производных данного гомологического ряда.

Однако самыми опасными из галогенопроизводных органических соединений вследствие их высокой токсичности являются диоксины и фураны, называемые «суперядами XX века». К числу их свойств относится высокая химическая стабильность в кислых и щелочных растворах. Диоксины и многочисленные группы диоксиноподобных веществ – это чужеродные живым организмам вещества (ксенобиотики), поступающие в биосферу с продукцией или отходами многочисленных технологий. В западных странах, например, в Италии, ПДК по смесям диоксинов очень жесткие и составляют для воздуха 0,04–0,12 мкг/дм³, а для воды – 0,05–50 мкг/дм³. Наиболее часто встречающимися диоксинами и фуранами являются полихлоридбензодиоксин и полихлоридбензофуран. Единственным путем полностью избежать образования хлорпроизводных органических соединений является применение озонирования воды.

Органические соединения, поступающие в пароводяной тракт при работе водоподготовительного оборудования

При работе водоподготовительного оборудования добавочная вода и турбинный конденсат могут загрязняться продуктами деструкции ионитов, используемых для обработки воды и конденсата. Ионообменные группы, поступившие в воду, при высокой температуре образуют кислоты и различные соли, что приводит к снижению рН питательной воды и увеличению удельной электропроводности. Основными органическими соединениями, которые вымываются из ионитов в процессе обработки турбинного конденсата, являются бензойная кислота, бензосульфокислота; 4-этилбензосульфокислота; 2-сульфобензойная кислота; гидросибензолсульфокислота.

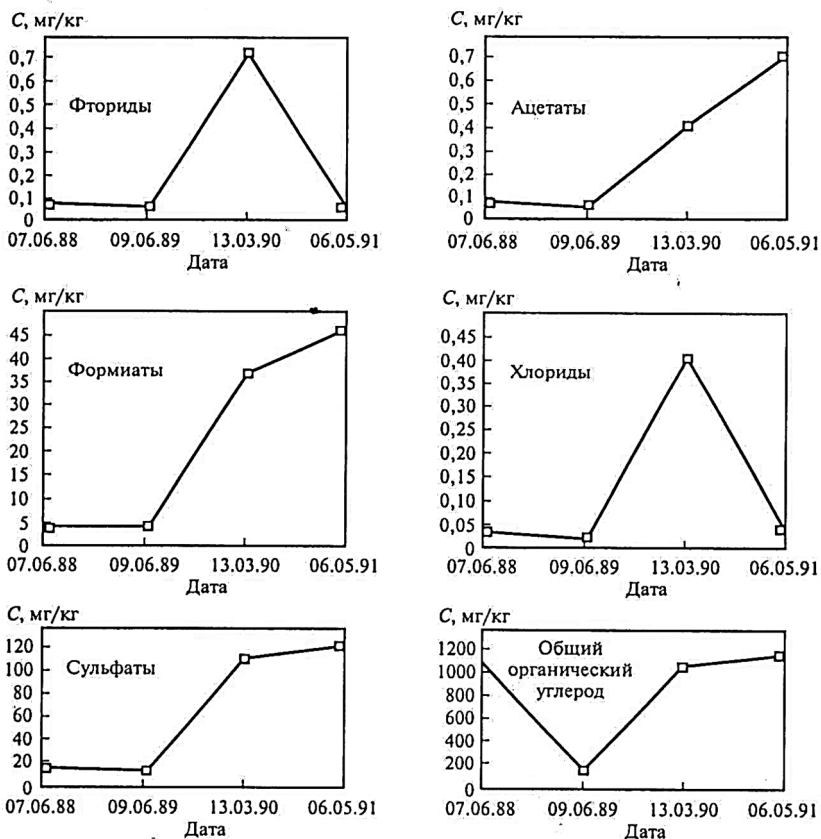
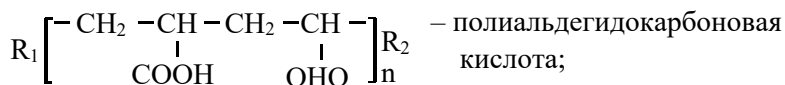
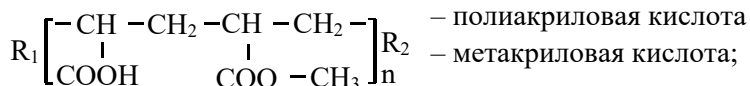
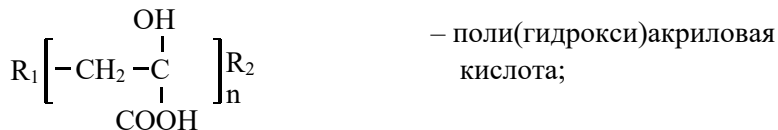


Рис. 6.1. Концентрации примесей, вымываемых из катионитов

По мере повышения температуры все эти ароматические соединения подвергаются термолизу с образованием, в зависимости от ВХР, в качестве конечного продукта метана или CO₂. Из ионов отечественного производства вымываются такие органические соединения, как дивинилбензол (мономер), алкинбензосульфат, полиэтиленамины, этилхлоргидрин, формальдегид и т.д. На рисунке 6.1 приведены зависимости, показывающие изменение концентраций различных соединений, вымываемых из катионитов в процессе эксплуатации. Из данных рис. 6.1 следует, что в фильтрат переходят фториды, ацетаты, формиаты, а также хлориды и сульфаты. Содержание вышеуказанных примесей зависит от типа катионита: при использовании катионитов с макропористой структурой содержание примесей, поступающих в фильтрат, меньше, чем при использовании катионитов с гелевой структурой.

При эксплуатации водоподготовительного оборудования одним из источников поступления органических соединений в пароводяной тракт ТЭС и АЭС может быть коагуляция, в процессе которой предусматривается использование полиэлектролитов (например, полиакриловых и полиаминовых кислот). Ниже в качестве примеров приведены структурные формулы некоторых наиболее типичных и наиболее широко используемых органических полиэлектролитов:



Молярные массы этих полимеров равны 500–20000 единиц. Сами по себе эти соединения, равно как и основные органические загрязнения природных вод – гуминовые и фульвокислоты – не являются коррозионно-агрессивными. В коррозионном отношении опасными являются низкомолекулярные соединения, т.е. продукты гидролиза-термолиза высокомолекулярных соединений, расщепление молекул которых протекает уже в самом пароводяном тракте по мере повышения температуры.

6.2. Термическое разложение органических примесей в пароводяном тракте

При поступлении воды в область повышенных температур органические соединения в той или иной мере подвергаются гидролизу-термолизу с образованием разнообразных низкомолекулярных соединений, часть которых коррозионно-агрессивна. На рисунке 6.2. показано влияние температуры на разложение двух органических соединений – четыреххлористого углерода и дихлорэтана. Из приведенных данных следует, что процесс разложения этих соединений начинается при температуре 150–200 °С.

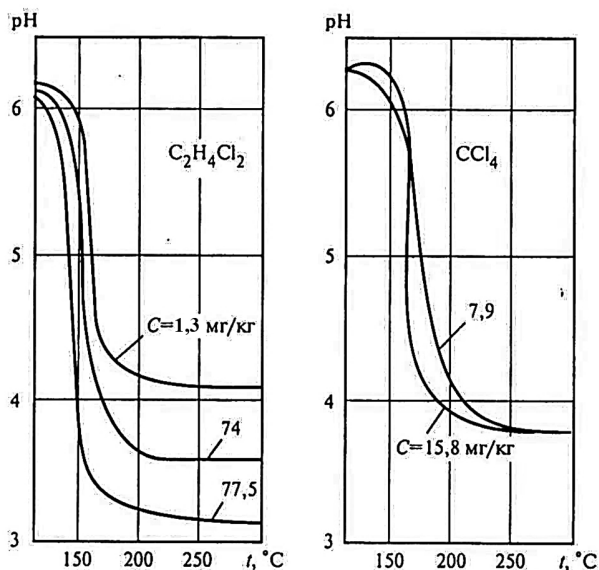


Рис. 6.2. Влияние температуры на термическое разложение $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и CCl_4

В таблице 6.1 приведены данные о влиянии температуры и продолжительности термической обработки на разложение органических примесей, содержащихся в природной воде [1].

Таблица 6.1

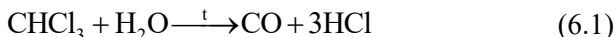
**Концентрация водной и газовой фазы, мг/ дм³
до и после термической обработки воды [1]**

Соединение	До обработки	После обработки		
		через 7 суток при 260 °С	через 12,5 суток при 260 °С	через 7 суток при 300 °С
<i>Жидкая фаза</i>				
ООУ	16,5	11,3	10,7	9,4
CHCl ₃	0,054	отс.	отс.	отс.
CNBrCl ₂	0,026	отс.	отс.	отс.
CNBr ₂ Cl	0,008	отс.	отс.	отс.
CNBr ₃	0,0005	отс.	отс.	отс.
F ⁻	следы	0,047	0,042	0,208
Cl ⁻	0,165	0,992	0,319	1,64
Br ⁻	отс.	следы	следы	следы
Гликоляты	отс.	0,840	0,289	следы
Формиаты	отс.	0,110	0,101	следы
Ацетаты	отс.	3,52	5,20	3,58
Пропионаты	отс.	0,487	2,30	1,38
<i>Газовая фаза</i>				
H ₂	отс.	372	–	1029
CO	отс.	2,3	10,1	11,3
CO ₂	отс.	1857	1915	2003
CH ₄		48,0	55,3	124,1
C ₂ H ₄	отс.	12,9	6,5	62,5
C ₃ H ₈	отс.	28,4	32,7	47,5

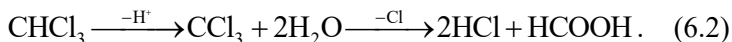
Из приведенных в табл. 6.1 данных следует, что при разложении органических соединений в значительных количествах образуются гликоляты, ацетаты, формиаты, пропионаты. Резко воз-

растает (в 2–10 раз) концентрация хлоридов. В газовой фазе, контактировавшей с жидкой фазой, присутствуют молекулярный водород и углекислота.

Выше отмечалось, что при хлорировании воды образуются хлорорганические соединения, которые подвергаются термолитизу-гидролизу. Например, разложение хлороформа может протекать следующим образом:



или



Из приведенных реакций следует, что в процессе разложения хлороформа образуются соляная и муравьиная кислоты, поэтому в питательной и котловой (реакторной) воде появляются свободные хлориды. В зависимости от режима хлорирования концентрация хлоридов может достигать 100 мкг/дм³ и более. В свою очередь, муравьиная кислота также подвергается разложению.

В ходе определения состава органических примесей в пароводяном тракте ТЭС с барабанными котлами давлением 15,5 МПа было установлено наличие хлорорганических соединений, в частности, хлороформа во всём пароводяном тракте. Максимальные концентрации хлороформа и хлористого метилена были отмечены в насыщенном паре; в перегретом паре их концентрации были в 2,0 – 2,5 раза ниже, чем в насыщенном, что свидетельствует о термическом разложении этих соединений. В результате обследования было также установлено резкое повышение концентрации уксусной и муравьиной кислот в перегретом паре по сравнению с их концентрацией в питательной воде и турбинном конденсате. Были обнаружены также ароматические углеводороды с молекулярной массой 80 – 100 УЕ, фенол, двухосновные фенолы, органические основания и нейтральные соединения. Было установлено, что состав и концентрация органических примесей зависели от качества исходной воды, которое изменялось сезонно. В таблице 6.2 приведен состав и концентрация органических примесей в пароводяном тракте ТЭС с барабанными котлами давлением 15,5 МПа [2].

Таблица 6.2

**Состав и концентрация органических соединений (мг/дм³)
в пароводяном тракте ТЭС
с барабанными котлами давлением 15,5 Мпа**

Соединение	Добавочная вода	Турбинный конденсат	Питательная вода	Котловая вода		Насыщенный пар	Перегретый пар
				В солевом отсеке	В чистом отсеке		
Хлороформ	8,82	9,6	7,35	8,1	8,1	5,9	11,8
Ароматические углеводороды с молекулярной массой 80–120 условных единиц (бензол, толуол и др.)	0,36	0,42	0,29	0,33	0,3	0,3	0,22
Фенол	0,02	0,01	0,02	0,08	0,21	0,03	
Двухосновные фенолы	0,03	0,01	–	–	0,03	0,02	
Органические основания	0,19	0,05	0,15	0,28	0,2	0,12	0,08
Органические кислоты (уксусная, муравьиная и др.)	0,11	0,4	0,31	0,23	0,1	0,14	0,96
Нейтральные соединения	0,2	0,06	0,41	0,50	0,16	0,34	0,17
Общий углерод	1,3	1,5	2,1	2,50	1,4	1,2	3,1
Общий органический углерод	0,5	0,5	0,9	1,0	0,4	0,6	1,2

В настоящее время для коррекции водно-химического режима всё более широкое применение находят такие реагенты, как морфолин, этаноламин и циклогексиламин. Они используются не только как самостоятельные реагенты, но и в составе комплексных реагентов. При повышении температуры теплоносителя, особенно в паре, происходит их термическое разложение.

На рисунке 6.3 приведена зависимость, показывающая изменение концентрации морфолина и продуктов его разложения (уксусной и муравьиной кислот) в воде при температуре 352°C и давлении 17,5 МПа в зависимости от времени [3].

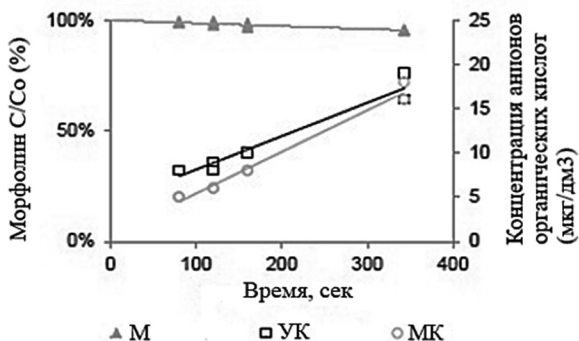


Рис. 6.3. Влияние времени на концентрацию морфолина, уксусной и муравьиной кислот в воде при температуре 352°C и давлении 17,5 МПа (концентрация морфолина в исходном растворе 9 мг/дм³)

Из представленных данных следует, что концентрация морфолина в воде уменьшается с увеличением продолжительности эксперимента, а концентрации продуктов его разложения – возрастают. Было установлено также, что 75% морфолина разлагалось с образованием этаноламина и аммиака. Таким образом, при указанных параметрах происходило разложение не только анионной части морфолина, но и катионной. Было сделано предположение, что ацетаты и формиаты образуются не непосредственно в процессе разложения морфолина, а из промежуточных продуктов термоллиза морфолина.

На процесс термоллиза морфолина большое влияние оказывает среда, в которой протекает этот процесс: в перегретом паре термоллиз морфолина происходит более эффективно, чем в воде (рис. 6.4).

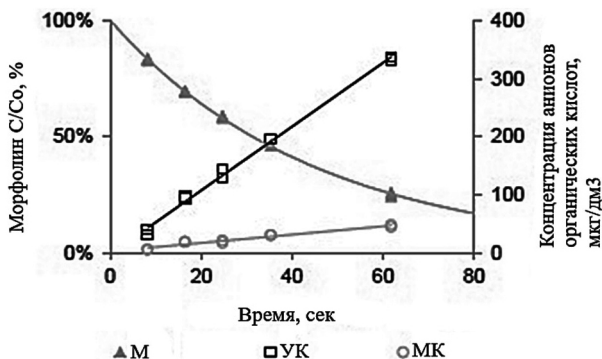


Рис. 6.4. Влияние времени на концентрации морфолина, уксусной и муравьиной кислот в перегретом паре при температуре 490°C и давлении 17,5 МПа

Приведённые данные показывают, что с увеличением продолжительности пребывания морфолина при высоких температурах в воде и перегретом паре происходит резкое снижение концентрации морфолина с одновременным увеличением концентраций уксусной и муравьиной кислот, причём концентрация уксусной кислоты увеличивается значительно больше, чем муравьиной.

Термическое разложение морфолина в паре зависит от температуры и давления (рис. 6.4, 6.5): с увеличением давления от 9,5 до 17,5 МПа при постоянной температуре пара за один и тот же промежуток времени термолит морфолина уменьшался, а с повышением температуры при постоянном давлении – увеличивался [4].

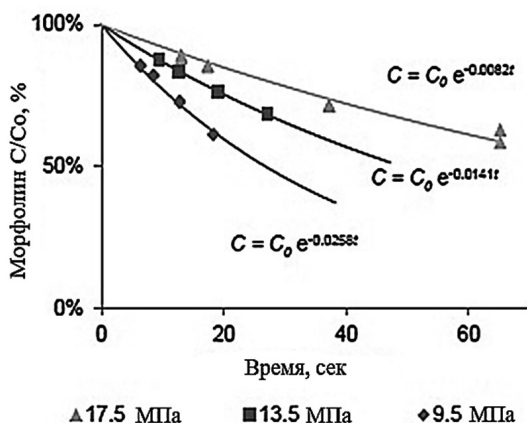


Рис. 6.5. Термическое разложение морфолина в паре при давлениях 9,5; 13,5; и 17,5 МПа при температуре 470 °С

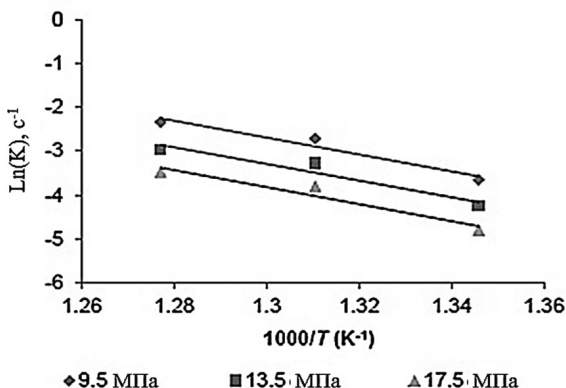


Рис. 6.6 Влияние температуры на константу термолиты морфолина при давлениях 9,5; 13,5 и 17,5 МПа

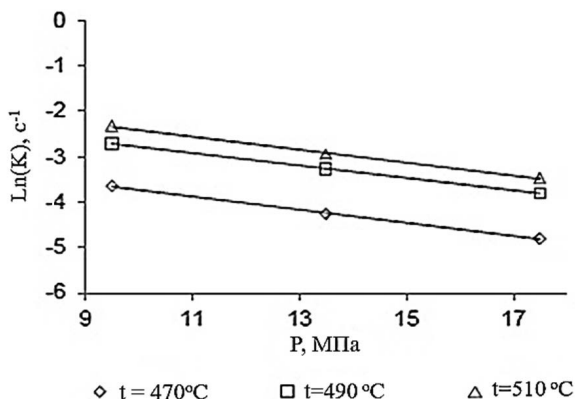


Рис. 6.7. Влияние давления на константу термоллиза морфолина при температурах 470, 490 и 510 °С

Константы разложения морфолина также показывают, что температура оказывает значительно большее влияние на разложение морфолина, чем давление (рис. 6.6, 6.7).

При повышении температуры первой стадией разложения морфолина является образование этаноламина, а затем образуются аммиак и органические кислоты: гликолевая, глиоксалатовая, щавелевая, муравьиная и уксусная. Следует отметить, что концентрация уксусной кислоты значительно выше, чем концентрация других органических кислот. Схема разложения морфолина представлена на рис. 6.8.



Рис. 6.8. Схема разложения морфолина

Этаноламин также разлагается при высоких температурах [5]: с увеличением температуры пара коэффициент термического разложения возрастает (рис. 6.9), при этом зависимость изменения $\ln(k)$ от температуры является линейной. Продуктами его разложения являются уксусная и муравьиная кислоты.

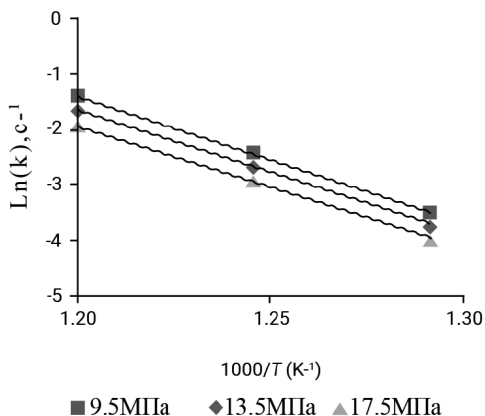


Рис. 6.9. Изменение $\ln(k)$ от $1/T$ при термоллизе этаноламина в паре при давлениях 9,5; 13,5; 17,5 МПа (экспериментальные точки соответствуют температурам 500°C, 530 °С и 560 °С)

Давление оказывает меньшее влияние на процесс термического разложения этаноламина в паре, чем температура в диапазоне изменения температур от 500 до 560°C (рис. 6.10).

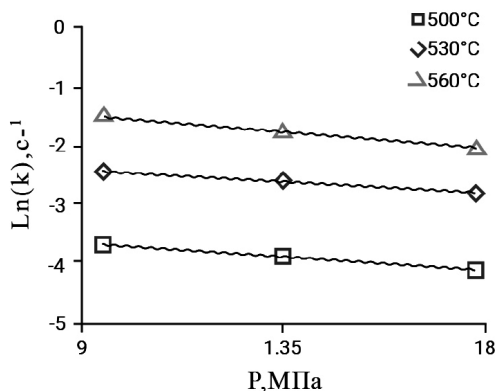


Рис. 6.10. Зависимость изменения $\ln k$ от давления при термоллизе этаноламина в паре при температурах 500, 530 и 560°C

Циклогексиламин разлагается с образованием аммиака и непредельных углеводородов. К непредельным углеводородам относятся уксусная и муравьиная кислоты. Поэтому можно считать, что при использовании всех вышеперечисленных реагентов в пароводяном тракте будут присутствовать уксусная и муравьиная кислоты.

Термическое разложение уксусной и муравьиной кислот

Из вышеприведённых данных следует, что при разложении морфолина, этаноламина и циклогексиламина образуются органические кислоты, среди которых преобладают уксусная и муравьиная, которые приводят к увеличению скорости коррозии конструкционных материалов, например, латуни [6]. Однако, при повышении температуры происходит термическое разложение и этих кислот. По данным Yasaka [7] разложение муравьиной кислоты может протекать в соответствии со следующими реакциями:



Таким образом, в процессе разложения в воде могут образовываться углекислота и водород или СО. По данным [8] интенсивное разложение муравьиной кислоты начинается при температурах выше 50°C (рис. 6.11).

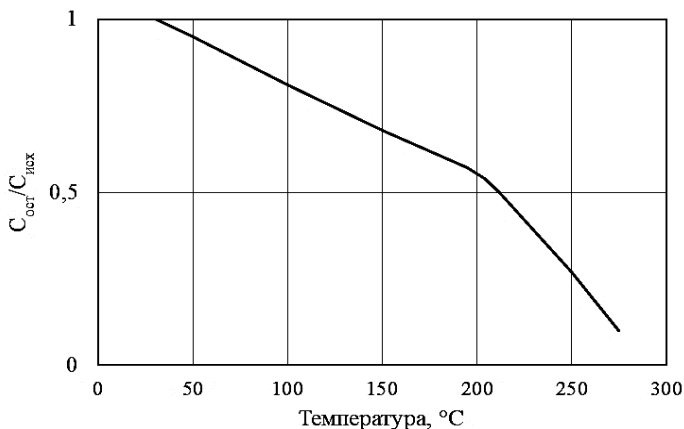


Рис. 6.11. Зависимость отношения остаточной концентрации муравьиной кислоты к исходной концентрации от температуры [8]

Из приведённых данных следует, что относительная концентрация муравьиной кислоты в водном растворе резко уменьшается с увеличением температуры и при температуре 285°C она равна примерно 0,1. Однако, в работах некоторых исследователей, в частности, в работах Mathews и др. [9] было показано, что мура-

виная кислота была определена в паре при температуре 530 °С. Уксусная кислота значительно более термически устойчива, чем муравьиная кислота.

6.3. Загрязнение пара органическими примесями

Большинство органических примесей являются летучими соединениями, т.е. имеют большие значения видимых коэффициентов распределения. Поэтому эти соединения будут переходить из воды в пар и далее поступать в турбину.

Видимые коэффициенты распределения некоторых органических соединений между кипящей водой и насыщенным паром при давлении 15,5 МПа представлены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Видимые коэффициенты распределения некоторых органических соединений между кипящей водой и насыщенным паром при давлении 15,5 МПа

Соединение	Видимый коэффициент распределения
Хлороформ	1,58
Хлористый метилен	2,82
Дихлорметан	1,33
Органические основания	0,43
Органические кислоты (уксусная и муравьиная)	0,60
Нейтральные соединения	0,68
Ароматические углеводороды	0,56

Эти данные показывают, что наибольшие значения видимых коэффициентов распределения относятся к хлорорганическим соединениям.

Сравнение видимых коэффициентов распределения уксусной и муравьиной кислот показывает, что при одном и том же давлении уксусная кислота более летуча, чем муравьиная. На ри-

сунке 6.12 приведены зависимости видимых коэффициентов распределения уксусной и муравьиной кислот от отношения плотностей воды и пара, из которых следует, что видимый коэффициент распределения уксусной кислоты выше единицы и с понижением давления он повышается. Для муравьиной кислоты видимый коэффициент распределения относится только к давлению 7,0 МПа, и он ниже 1. Поэтому концентрация уксусной кислоты в насыщенном паре может быть значительно выше, чем муравьиной при одной и той же их концентрации в воде. В связи с тем, что муравьиная кислота менее термически устойчива, чем уксусная кислота, она практически полностью разлагается уже при температуре 285 °С. При температурах выше 285°С загрязнение насыщенного пара этой кислотой будет незначительно.

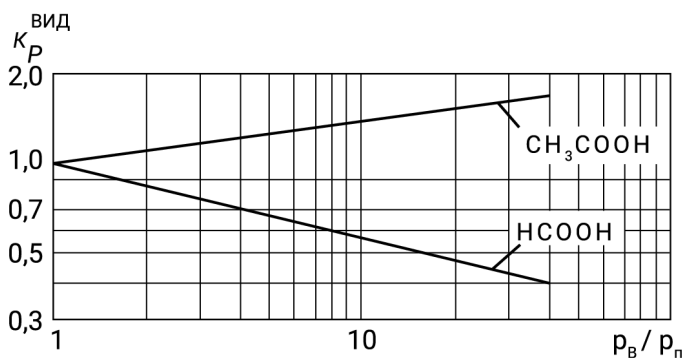


Рис. 6.12. Зависимости видимых коэффициентов распределения уксусной и муравьиной кислот от отношения плотностей воды и пара на линии насыщения

Органические соединения, в частности, уксусная и муравьиная кислоты, не только сами загрязняют пар, но и увеличивают видимые коэффициенты распределения таких коррозионно-активных примесей, как хлориды и сульфаты (см. гл. 5.2 – рис. 5.9).

Из представленных зависимостей следует, что при одном и том же давлении видимый коэффициент распределения хлоридов в присутствии уксусной кислоты значительно выше, чем без нее.

6.4. Поведение органических примесей в зоне фазового перехода паровых турбин

Проблема коррозионных повреждений паровых турбин на ТЭС стала актуальной с начала 1980-х гг. Большинство коррозионных повреждений дисков и рабочих лопаток (питтинги, усталостная коррозия, коррозионное растрескивание под напряжением) происходит в зоне образования первичного конденсата и жидких пленок на поверхности лопаток турбин. В этой зоне происходит концентрирование примесей в первичном конденсате и в жидких пленках. Анализ концентраций ацетатов и формиатов в первичном конденсате и жидких пленках показал, что их содержание в указанных средах значительно превышает концентрации в паре (табл. 6.4) [10].

Таблица 6.4

**Концентрации ацетатов и формиатов в паре,
первичном конденсате и жидкой пленке**

Водно- химический режим	Концентрация, мкг/дм ³					
	пар		первичный конденсат		жидкая пленка	
	ацетаты	формиаты	ацетаты	формиаты	ацетаты	формиаты
Аммиачный	2	2	279	14	297	174
Кислородный	2	2	154	10	375	141

Концентрирование уксусной и муравьиной кислот в первичном конденсате и жидких пленках приводит к снижению рН в этих средах: при аммиачном водно-химическом режиме рН жидких пленок уменьшается до 5,5, а при кислородном – до 5,2. Кроме органических примесей в зоне фазового перехода в паровых турбинах концентрируются сульфаты и хлориды, т.е. создаются условия для усиления коррозионных процессов.

Расчётные зависимости изменения концентрации ацетатов в первичном конденсате от их концентрации в паре приведены на рис. 6.13.

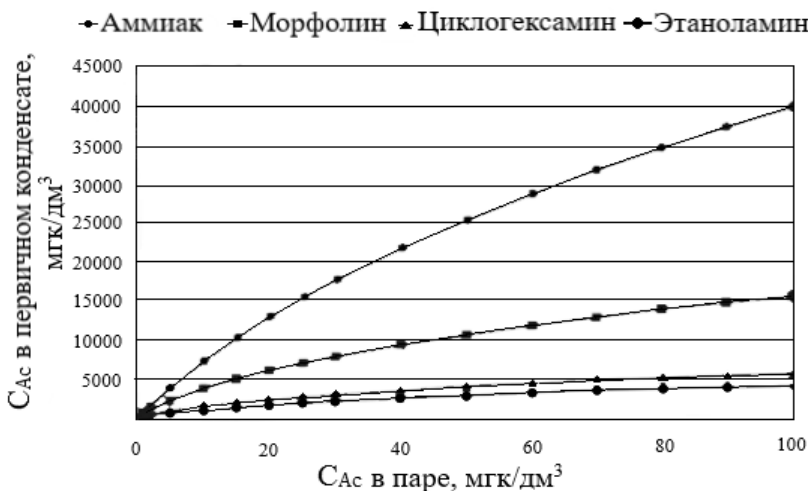


Рис. 6.13. Расчётные зависимости изменения концентрации ацетатов в первичном конденсате от их концентрации в паре для различных корректирующих реагентов

Из приведённых данных следует, что из указанных реагентов наибольшие концентрации ацетатов в первичном конденсате могут быть при использовании этаноламина для коррекции водно-химического режима.

На рисунке 6.14 приведены расчетные зависимости, показывающие влияние концентрации ацетатов на удельную электропроводность и изменение рН в паре и первичном конденсате при температуре 100 °С в присутствии аммиака. Из этих зависимостей следует, что ΔpH пара практически не изменяется с увеличением концентрации ацетатов от 0 до 100 мгк/дм³, а ΔpH первичного конденсата снижается. Удельная электропроводность пара и первичного конденсата возрастают.

Таким образом, для снижения коррозионных разрушений оборудования в пароводяном тракте ТЭС и АЭС необходимо обеспечить мероприятия, которые позволили бы предотвратить поступление органических примесей в питательную воду и пар.

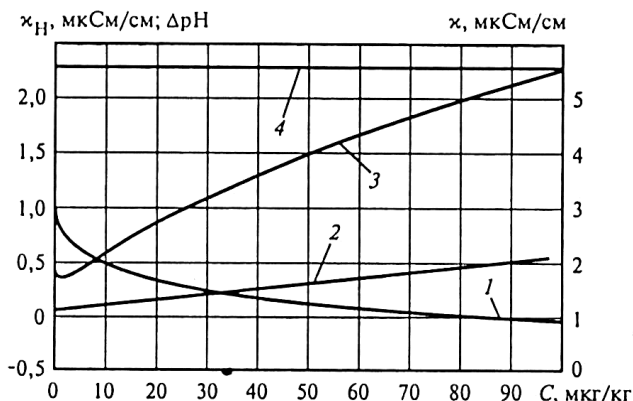


Рис. 6.14. Влияние концентрации ацетатов в паре и первичном конденсате на изменение pH и удельную электропроводность пара и первичного конденсата:

- 1 – изменение ΔpH первичного конденсата при температуре $100^\circ C$;
- 2, 3 – удельная электропроводность соответственно пробы пара и Н-катионированной пробы первичного конденсата;
- 4 – изменение ΔpH пара при температуре $25^\circ C$

Контрольные вопросы и задачи

1. Как органические примеси поступают в пароводяной тракт и как они влияют на работу оборудования?
2. Какие органические примеси поступают в пароводяной тракт с добавочной водой и с конденсатом после конденсатоочистки?
3. Как изменяется состав органических примесей в воде и паре при повышении температуры?
4. Происходит ли термическое разложение органических примесей, которые используются для коррекции водно-химического режима?
5. Какие соединения образуются при разложении морфолина?
6. Происходит ли загрязнение насыщенного пара органическими соединениями?
7. Как влияют органические примеси на загрязнение насыщенного пара хлоридами и сульфатами?
8. Происходит ли концентрирование органических примесей в первичном конденсате в зоне фазового перехода в турбинах и в жидкой плёнке на поверхности турбинных лопаток?

9. Влияет ли водно-химический режим на степень концентрирования органических примесей в первичном конденсате и жидкой плёнке на поверхности турбинных лопаток?

10. Для коррекции водно-химического режима пароводяного тракта используется аммиак. рН пара, поступающего на турбину, равен 9. В паре содержится CH_3COOH в концентрации 5 мкг/дм^3 . Рассчитать рН жидких плёнок на поверхности турбинных лопаток, образующихся при температуре 150°C . Степень концентрирования CH_3COOH в жидкой пленке равна 180, $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,7 \cdot 10^{-5}$. Видимый коэффициент распределения аммиака равен 14,45, $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Ответ: рН=4,8.

Список использованной литературы

1. Lepine, L. Characterization and Thermal degradation of natural organic matter in steam-condensate cycles of CANDU-PHWR Plants / L. Lepine, R. Gilbert // Proc.12-th ISPWS Conf. – 1995. – P. 824–831.

2. О поведении органических примесей в тракте тепловой электростанции с барабанными котлами / Т.И. Петрова, О.С. Ермаков, Б.Ф. Ивин и др. // Теплоэнергетика. – №7. – С. 20–25.

3. Gilbert, R. Thermal stability of morpholine additive in the steam-water cycle of CANDU-PHW nuclear power plants / R. Gilbert, C. Lamarre // Canadian Journal of Chemical Engineering (1989). – 67 (4). P. 646–651.

4. Thermolysis of Morpholine in Water and Superheated Steam / D.H. Moed, A.R.D. Verliefe, S.G.J. Heijman ect. // Industrial & Engineering. – 2014.

5. Effects of Temperature and Pressure on the Thermolysis of Morpholine, Ethanolamine, Cyclohexylamine, Dimethylamine, and 3-Methoxypropylamine in Superheated Steam. / D.H. Moed, A.R.D. Verliefe, L.C. Rietveld // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2015. – № 54 (10). – P. 2606–2612.

6. Петрова, Т.И. Исследование влияния уксусной кислоты на скорость коррозии латуни при различных водно-химических режима / Т.И. Петрова, А.В. Фурунжиева // Вестник МЭИ. – 2003. – № 2.

7. Kinetics and equilibrium of the reversible formic acid decomposition in hot water / Y. Yasaka, K. Yoshida, C. Wakai et. // 15th International Conference on the Properties of Water and Steam. – Germany: Berlin, 2008.

8. Петрова, Т.И. Теоретический анализ и разработка рекомендаций для оптимизации водно-химических режимов тепловых электростанций: докт. дисс. / Т.И. Петрова. –М.: МЭИ, 2001.

9. Assessment of amines for fossil plant applications / J. Mathews, M. Ball, A. Bursik et. / EPRI Report. – 2010. – 1017475, Palo Alto, CA.

10. Поведение ацетатов и формиатов в жидкой пленке в паровых турбинах / Т.И. Петрова, А.Ю. Петров, Ю.В. Жгенти // Power Plant Chemistry. – 2001. – Т. 3. – № 3.

11. Effect of Organic matters in Steam Water Cycles on Steam Chemistry and Turbine Materials / J.Bellows, K.Karbert., W.David et all. // Int. Conf. of Organics and Organics Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam and Materials. – Germany, 2005. – 4–6 October, P. 7.15–7.29.

Глава 7. ПОВЕДЕНИЕ ГАЗОВ, РАСТВОРЕННЫХ В ВОДЕ

7.1. Основные расчетно-теоретические зависимости

Растворенные в воде газы можно разделить на две основные категории:

1) химически не взаимодействующие как с водой, так и с обычными ее примесями (водород и азот);

2) химически взаимодействующие как с водой, так и с некоторыми ее примесями (аммиак и уголекислота).

Кислород занимает промежуточное положение, так как при определенных условиях он может вступать во взаимодействие с примесями, содержащимися в воде.

Растворимость большинства газов (O_2 , N_2 , H_2 и др.) в воде незначительна. Однако растворимость в воде NH_3 , CO_2 вследствие химического взаимодействия оказывается значительной. Растворение газов в жидкости называется абсорбцией.

Если идеальный газ при постоянной температуре находится в контакте с жидкостью, в которой он может раствориться, то условиями его равновесного распределения между газовой и жидкой фазами является равенство его химических потенциалов μ в обеих фазах (закон Генри) [1]:

$$\mu_{\text{газ}} = \mu_{\text{ж}}$$

или

$$\mu_{\text{газ}}^0 + RT \ln p_i = \mu_{\text{ж}}^0 + RT \ln C_i, \quad (7.1)$$

где C_i – концентрация газа в жидкости; p_i – парциальное давление газа; $\mu_{\text{газ}}^0$, $\mu_{\text{ж}}^0$ – стандартные химические потенциалы газа в газовой и жидкой фазах; T – температура; R – универсальная газовая постоянная.

Уравнение (7.1) после преобразования может быть представлено в виде

$$-\frac{\mu_{\text{газ}}^0 - \mu_{\text{ж}}^0}{RT} = \ln \frac{p_i}{C_i}. \quad (7.2)$$

Стандартные химические потенциалы $\mu_{\text{газ}}^0$ и $\mu_{\text{ж}}^0$ зависят только от температуры. Отношение p_i/C_i является функцией температуры и называется константой Генри K_i .

В практике для оценки растворимости газов в жидкой среде используется коэффициент абсорбции α , который определяется как объем газа V_r , приведенного к температуре 0°C и давлению $0,1\text{ МПа}$, растворяющегося при определенной температуре в растворе, занимающем объем V_p :

$$\alpha = V_r/V_p. \quad (7.3)$$

Растворение инертных газов, т.е. газов, химически не взаимодействующих с водой и ее примесями, с достаточной точностью подчиняется закону Генри. Однако при этом следует иметь в виду, что один из главных компонентов этих газов – кислород – является коррозионно-агрессивным и интенсивно воздействует на конструкционные материалы. На рисунке 7.1 приведены графические зависимости растворимости в воде азота, водорода и кислорода от температуры. В таблице 7.1 представлены значения коэффициентов абсорбции азота, водорода и кислорода.

На рисунке 7.2 даны зависимости $1/K_r$ от температуры для азота, водорода и кислорода, из которых следует, что при температуре выше 100°C растворимость газов увеличивается. То же видно из графиков зависимости растворимости кислорода от температуры, приведенной на рис. 7.3.

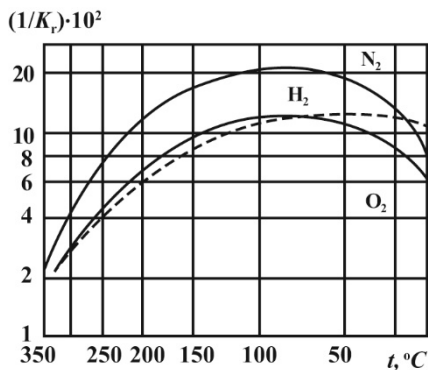
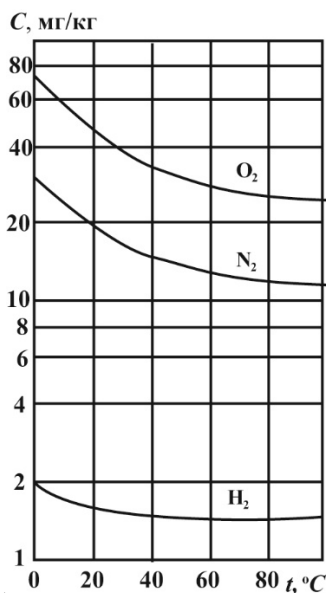


Рис. 7.1. Растворимость кислорода, водорода и азота в воде при парциальном давлении $0,1\text{ МПа}$ и плотности воды 1000 кг/м^3

Рис. 7.2. Зависимости коэффициентов растворимости азота, водорода и кислорода от температуры

Таблица 7.1

Коэффициенты абсорбции α инертных газов

$t, ^\circ\text{C}$	H_2	O_2	N_2	$t, ^\circ\text{C}$	H_2	O_2	N_2
0	0,0215	0,0489	0,0235	70	0,0160	0,0183	0,0098
10	0,0196	0,0380	0,0186	80	0,0160	0,0176	0,0096
20	0,0182	0,0310	0,0155	90	0,0160	0,0172	0,0095
30	0,0170	0,0261	0,0134	100	0,0160	0,0172	
40	0,0164	0,0231	0,0118	160	–	0,0200	–
50	0,0161	0,0209	0,0109	200	–	0,0250	–
60	0,0160	0,0195	0,0102	300	–	0,0630	–

На рисунке 7.4 даны зависимости коэффициентов распределения водорода и кислорода от температуры: в области температуры 40 – 80 °С коэффициент распределения равен примерно 10^5 . Следовательно, если в воде концентрация кислорода составляет 10 мкг/дм³, то находящаяся в равновесии с водой паровая фаза будет содержать кислород в концентрации 1 г/дм³.

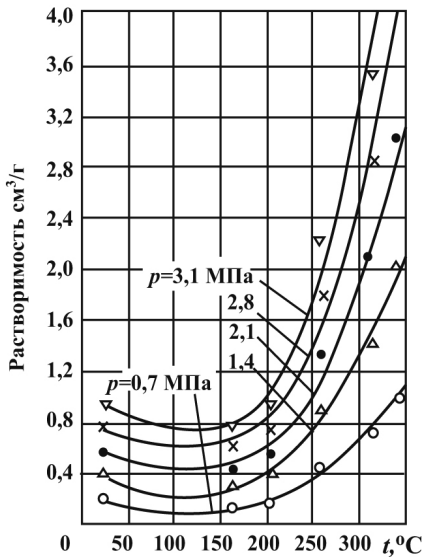


Рис. 7.3. Влияние температуры на растворимость кислорода в воде

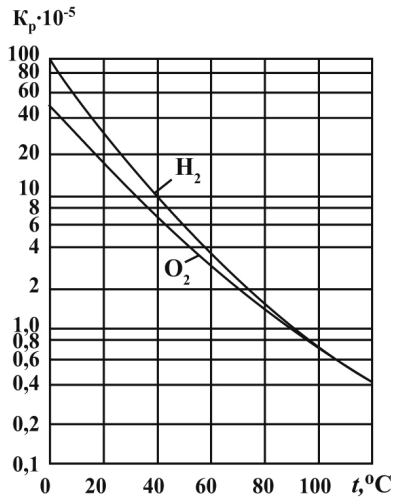
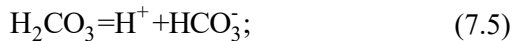
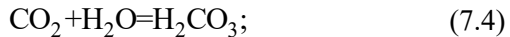


Рис. 7.4. Зависимости коэффициентов распределения кислорода и водорода от температуры

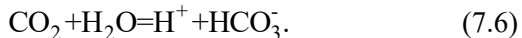
**Константы диссоциации углекислоты для уравнений (7.5)
и (7.6) в водном растворе**

$t, ^\circ\text{C}$	$K_0 \cdot 10^4$	$K_1 \cdot 10^7$	$K_1 / K_0, \%$
5	1,56	3,04	0,195
10	–	3,43	–
15	1,76	3,80	0,216
20	–	4,15	–
25	1,72	4,45	0,259
35	1,67	4,91	0,294
45	1,60	5,14	0,323
50	–	5,16	–
100	–	5,72	–

Растворимость в воде химически неинертных газов – углекислоты и аммиака – значительно выше. В водных растворах, находящихся в контакте с CO_2 и не содержащих других примесей, всегда существуют равновесия:



или суммарно



Константу диссоциации K_0 , соответствующую реакции (7.5), рассматривают как истинную. В практических расчетах используется, как правило, константа K_1 , отвечающая уравнению (7.6) и называемая кажущейся (константа диссоциации углекислоты по первой ступени). В таблице 7.2 приведены значения констант диссоциации углекислоты для различных температур.

Отношение K_1/K_0 характеризует соотношение в воде гидратированной недиссоциированной формы H_2CO_3 и негидратированной формы CO_2 :

$$K_1 / K_0 = C_{\text{H}_2\text{CO}_3} / C_{\text{CO}_2}. \quad (7.7)$$

Из данных табл. 7.2 следует, что концентрация гидратированных молекул чрезвычайно мала.

Таблица 7.3

**Константа диссоциации углекислоты
по второй ступени в водном растворе**

$t, ^\circ\text{C}$	$K_2 \cdot 10^{11}$	pK_2	$t, ^\circ\text{C}$	$K_2 \cdot 10^{11}$	pK_2
0	2,36	10,025	30	5,13	10,290
5	2,77	10,557	35	5,62	10,250
10	3,24	10,490	40	6,03	10,220
15	3,71	10,430	45	6,38	10,195
20	4,20	10,377	50	6,73	10,177
25	4,69	10,329	100	11,10	10,151

Температурная зависимость отрицательного логарифма константы $K_1(pK_1)$ в небольшом интервале температур выражается уравнением

$$pK_1 = \frac{17052}{T} + 215,21 \lg T - 0,12675T - 545,56. \quad (7.8)$$

Возможна диссоциация углекислоты по второй ступени:



которая характеризуется константой диссоциации K_2 . В таблице 7.3 приводятся константы диссоциации углекислоты K_2 при температурах до 100°C .

В двухфазной системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (если в газовой фазе кроме CO_2 , присутствуют только инертные газы) парциальное давление CO_2 над жидкой фазой составляет

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{22,4\rho}{\alpha_{\text{CO}_2}} C_{\text{CO}_2}, \quad (7.9)$$

где ρ – плотность среды; α_{CO_2} – коэффициент абсорбции CO_2 ;

C_{CO_2} – концентрация CO_2 .

Значения коэффициентов абсорбции для углекислоты приведены ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	0	1	10	15	20	25
α_{CO_2}	1,173	1,424	1,194	1,019	0,878	0,759

$t, ^\circ\text{C}$	30	35	40	45	50	60
α_{CO_2}	0,665	0,592	0,530	0,479	0,436	0,359

Приближенное значение рН растворов уголекислоты в воде, зная ее концентрацию, можно вычислить по уравнению

$$pH \approx 5,5 - (1/2) \lg C_{CO_2}, \quad (7.10)$$

где C_{CO_2} – концентрация CO_2 , мг/дм³.

Естественно, что при более высоких значениях рН, когда нельзя пренебречь присутствием ионных форм уголекислоты (бикарбонат- и карбонат-ионов), зависимости будут гораздо более сложными. Для более точных расчетов значений рН растворов уголекислоты предлагается уравнение [2]

$$C_{H^+}^4 + K_1 C_{H^+}^3 + (K_1 K_2 - Q_c K_1 - K_w) C_{H^+}^2 - (K_1 K_w + 2 Q_c K_1 K_2) C_{H^+} - K_1 K_2 K_w = 0, \quad (7.11)$$

где Q_c – сумма концентраций всех форм уголекислоты (CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}); K_w – ионное произведение воды.

В таблице 7.4 и на рис. 7.5 приведены рассчитанные по (7.11) значения рН раствора при различных концентрациях уголекислоты и температурах.

Таблица 7.4

Значение рН растворов уголекислоты в зависимости от C_{CO_2} и температуры

C_{CO_2} , мг/дм ³	Температура, °С				
	5	10	20	50	100
0,004	7,06	–	–	–	–
0,044	6,382	6,361	6,327	6,251	6,044
0,22	5,984	5,959	5,924	5,879	5,816
0,44	5,827	5,801	5,766	5,723	5,683
0,88	5,677	5,651	5,615	5,574	5,545
2,2	5,488	5,463	5,427	5,387	5,365
4,4	5,351	5,327	5,292	5,252	5,232
8,8	5,220	5,196	5,162	5,123	5,104
22,0	5,053	5,030	4,997	4,960	4,942
44,0	4,932	4,910	4,877	4,841	4,824
88,0	4,814	4,792	4,761	4,725	4,708

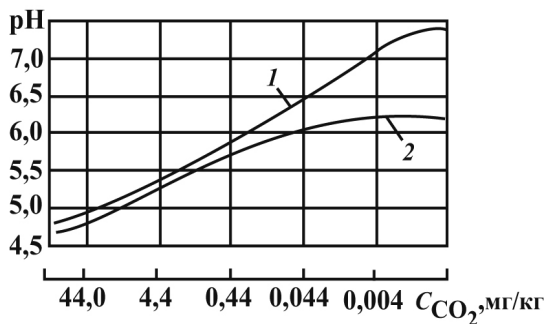


Рис. 7.5. Зависимость рН раствора от концентрации углекислоты:
1 – температура 5°С; 2 – температура 100°С

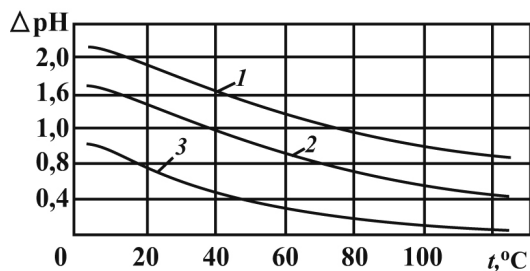


Рис. 7.6. Зависимость ΔрН от концентрации углекислоты:
1 – $C_{CO_2} = 8,8$ мг/кг; 2 – $C_{CO_2} = 0,88$ мг/кг; 3 – $C_{CO_2} = 0,044$ мг/кг;

Из рисунка 7.5 следует, что кривые асимптотически приближаются к значениям рН, которые, по-видимому, равны примерно $0,5 pK_w$ для соответствующих температур. Как видно из рис. 7.6, влияние концентрации углекислоты на рН воды тем слабее, чем выше температура. При низких температурах даже ничтожные концентрации CO_2 в воде приводят к резкому снижению рН.

При рассмотрении процессов дегазации и конденсации необходимо иметь данные не только о растворимости газов в воде, но и об их коэффициентах распределения. Молекулярный коэффициент распределения углекислоты K_p^{mol} представляет собой отношение суммарных концентраций ее молекулярных форм в паре и воде:

$$K_p^{mol} = \frac{(C_{CO_2} + C_{H_2CO_3})_П}{(C_{CO_2} + C_{H_2CO_3})_В}. \quad (7.12)$$

Зависимость молекулярного коэффициента распределения углекислоты от температуры приведена на рис. 7.7. Молекулярный коэффициент распределения не зависит от pH; он определяется только термодинамическими параметрами – температурой и давлением на линии насыщения.

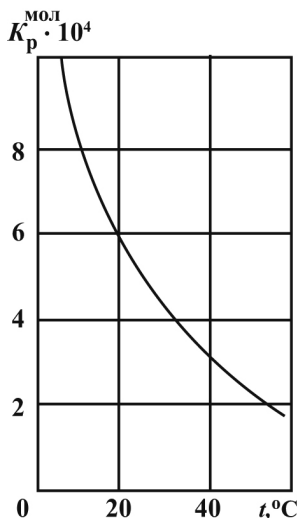


Рис. 7.7. Зависимость молекулярного коэффициента распределения углекислоты от температуры

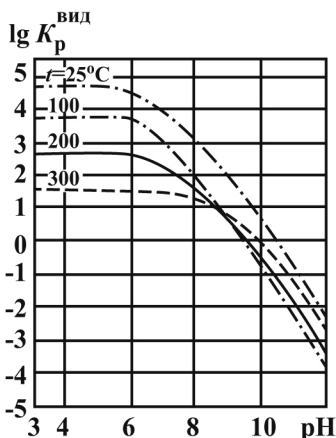


Рис. 7.8. Логарифмы видимых коэффициентов распределения CO_2 в зависимости от pH и температуры

Видимый коэффициент распределения углекислоты $K_p^{\text{вид}}$ представляет собой отношение суммарных концентраций всех форм существования углекислоты в паре и воде:

$$K_p^{\text{вид}} = \frac{(C_{\text{CO}_2} + C_{\text{H}_2\text{CO}_3} + C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{CO}_3^{2-}})_{\text{П}}}{(C_{\text{CO}_2} + C_{\text{H}_2\text{CO}_3} + C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{CO}_3^{2-}})_{\text{В}}} \quad (7.13)$$

В связи с тем, что в пар преимущественно переходят молекулы (см. § 5.2), уравнение (7.13) может быть представлено в виде

$$K_p^{\text{вид}} = \frac{(C_{\text{CO}_2} + C_{\text{H}_2\text{CO}_3})_{\text{П}}}{(C_{\text{CO}_2} + C_{\text{H}_2\text{CO}_3} + C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{CO}_3^{2-}})_{\text{В}}} \quad (7.14)$$

Из сравнения уравнений (7.12) и (7.14) следует, что молекулярный коэффициент распределения будет равен видимому толь-

ко в том случае, когда концентрация ионных форм HCO_3^- и CO_3^{2-} будет приближаться к нулю, т.е. при значениях pH, соответствующих кислой среде. Значения логарифмов видимых коэффициентов распределения углекислоты в зависимости от pH и температуры приведены в табл. 7.5 и на рис. 7.8.

Таблица 7.5

Логарифмы видимых коэффициентов распределения углекислоты

pH	Температура, °C			
	300	200	100	25
3	1,47	2,57	3,73	4,71
4	1,47	2,57	3,73	4,71
5	1,47	2,57	3,72	4,70
6	1,47	2,54	3,60	4,56
7	1,45	2,35	3,06	3,99
8	1,34	1,70	2,15	3,07
9	0,822	0,744	1,13	2,06
10	-0,085	-0,318	-0,067	0,912
11	-1,12	-1,71	-1,74	-0,678
12	-2,43	-3,54	-3,69	-2,60

Отношение парциальных давлений углекислоты и воды равно отношению числа молей:

$$p_{\text{CO}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{CO}_2} / n_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (7.15)$$

Если число молей отнести к 1 кг H_2O , то их можно заменить моляльными концентрациями:

$$p_{\text{CO}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{CO}_2} / 55,5. \quad (7.16)$$

Дальнейшее преобразование приводит к выражению

$$K_{\text{р}}^{\text{мол}} = \frac{(C_{\text{CO}_2})_{\text{п}}}{(C_{\text{CO}_2})_{\text{в}}} = \frac{1,24 \cdot 10^3 \rho}{\alpha_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (7.17)$$

Так как коэффициент распределения – величина безразмерная, то единица измерения концентрации углекислоты безразлична. Для случая, когда $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/м}^3$ и $p_{\text{CO}_2} \ll p_{\text{H}_2\text{O}}$, т.е. пар-

циальное давление $p_{\text{H}_2\text{O}}$ практически равно общему давлению $p_{\text{общ}}$, выражение для расчета молекулярного коэффициента распределения упрощается:

$$K_p^{\text{мол}} = \frac{1,24 \cdot 10^3 \rho}{p_{\text{общ}} \alpha_{\text{CO}_2}}. \quad (7.18)$$

Все расчеты растворимости и коэффициентов распределения углекислоты между водой и паром значительно усложняются при одновременном наличии в растворе каких-нибудь компонентов, которые обладают основными свойствами и могут взаимодействовать с углекислотой, что приводит к образованию ионных форм и повышению pH среды. В этом случае доля углекислоты в молекулярной форме в общей концентрации всегда будет функцией pH раствора, т.е.:

$$C_{\text{CO}_2} = Q_C f(\text{pH}). \quad (7.19)$$

Эта функция может быть выражена по-разному, в частности в виде [1]

$$C_{\text{CO}_2} = Q_C / \psi_1, \quad (7.20)$$

где

$$\psi_1 = 1 + \frac{K_1}{C_{\text{H}^+}} + \frac{K_1 K_2}{C_{\text{H}^+}^2}. \quad (7.21)$$

С учетом того, что концентрации H_2CO_3 значительно ниже, чем CO_2 (см. табл. 7.2), видимый коэффициент распределения углекислоты может быть представлен как

$$K_p^{\text{вид}} = \frac{(\text{CO}_2)_{\text{П}}}{(Q_C)_{\text{В}}} \psi_1 = \frac{K_p^{\text{мол}}}{\psi_1}. \quad (7.22)$$

После преобразования (7.22) с использованием зависимости (7.17) выражение для видимого коэффициента распределения может быть представлено в виде

$$K_p^{\text{вид}} = \frac{1,24 \cdot 10^3 \rho}{p_{\text{H}_2\text{O}} \alpha_{\text{CO}_2} \psi_1}. \quad (7.23)$$

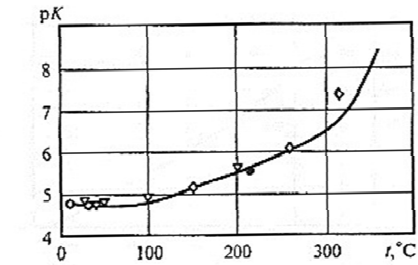
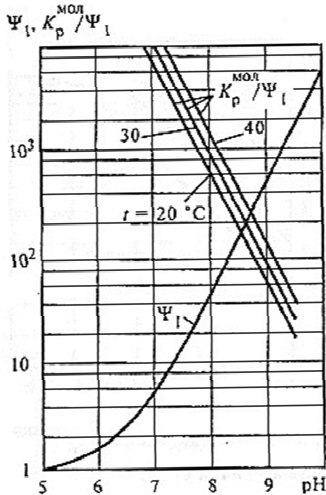
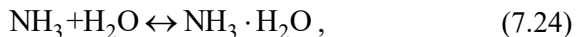


Рис. 7.10. Зависимость константы диссоциации аммиака от температуры (по данным разных авторов)

Рис. 7.9. Зависимости функций Ψ_1 и отношения $K_p^{\text{мол}} / \Psi_1$ от pH

Таким образом, из (7.23), следует, что $K_p^{\text{вид}}$, в отличие от $K_p^{\text{мол}}$ зависит от pH среды. На рисунке 7.9 приведены численные значения как самой функции Ψ_1 , так и $K_p^{\text{мол}} / \Psi_1$ при некоторых температурах.

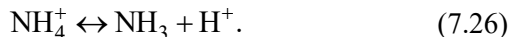
Поведение аммиака в воде сходно с поведением углекислоты. Взаимодействие аммиака с водой приводит к образованию гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



который диссоциирует с образованием иона NH_4^+ :



В водном растворе ион аммония отщепляет протон:



Таким образом, в системе вода-аммиак всегда существуют три различные формы аммиака: свободная (негидратированная) NH_3 , молекулярная (гидратированная) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ионная NH_4^+ . Суммарная концентрация аммиака в растворе

$$C_N = C_{\text{NH}_3} + C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} + C_{\text{NH}_4^+}. \quad (7.27)$$

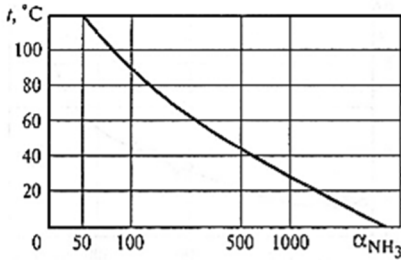


Рис. 7.11. Зависимость коэффициента абсорбции аммиака от температуры

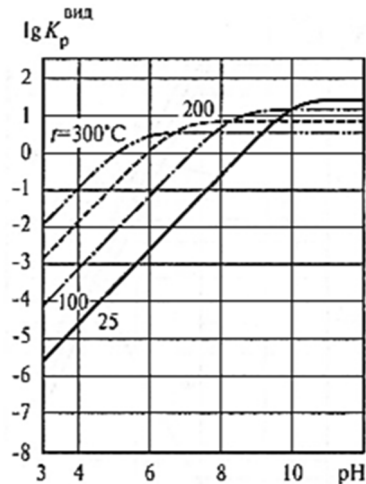


Рис. 7.12. Зависимость $\lg K_p^{\text{вид}}$ для аммиака от pH

Аммиак является слабым основанием. С повышением температуры основные свойства аммиака ослабевают (рис. 7.10). При повышении температуры при малых парциальных давлениях коэффициент абсорбции аммиака снижается (рис. 7.11).

В процессе распределения аммиака между водой и паром в последний переходят практически только молекулярные формы, т.е.

$$K_p^{\text{вид}} = \frac{(C_{\text{NH}_3} + C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}})_{\text{П}}}{(C_{\text{NH}_3} + C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} + C_{\text{NH}_4^+})_{\text{В}}} \quad (7.28)$$

Относительная доля каждой формы аммиака в растворе зависит от температуры и pH, и поэтому видимый коэффициент распределения является функцией этих параметров. На рисунке 7.12 приведены зависимости $\lg K_p^{\text{вид}}$ для аммиака от pH при различной температуре. Из этих зависимостей следует, что $K_p^{\text{вид}}$ увеличивается как с повышением pH при постоянной температуре, так и с ростом температуры при постоянном значении pH.

Степень диссоциации любого электролита α , являющаяся функцией pH, выражает долю ионов в суммарной концентрации. Поэтому доля ионов аммиака может быть представлена в виде

$$\alpha = C_{\text{NH}_4^+} / C_{\text{N}} \quad (7.29)$$

Доля молекул аммиака выражается уравнением

$$1 - \alpha = \frac{C_{\text{NH}_3} + C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{N}}} \quad (7.30)$$

На рисунке 7.13 приведены графические зависимости доли молекул аммиака от рН для разных температур. Из этих зависимостей следует, что доля молекул увеличивается как с повышением рН, так и с повышением температуры. При рН > 10,5 практически при всех температурах в водных растворах аммиак присутствует только в молекулярной форме. Зависимость видимого коэффициента распределения от рН можно в свою очередь выразить через молекулярный и ионный коэффициенты распределения:

$$K_p^{\text{вид}} = K_p^{\text{мол}} \frac{C_{\text{NH}_3} + C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{N}}} + K_p^{\text{ион}} \frac{C_{\text{NH}_4^+}}{C_{\text{N}}} \quad (7.31)$$

Молекулярный коэффициент распределения аммиака является функцией только температуры и не зависит от рН (рис. 7.14) [2].

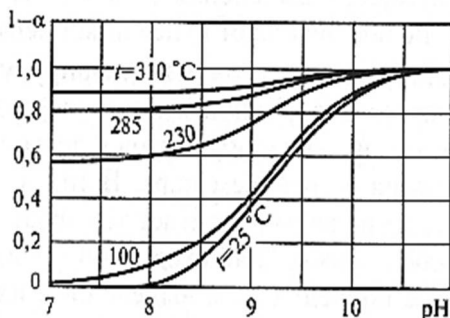


Рис. 7.13. Зависимости доли молекул аммиака от рН

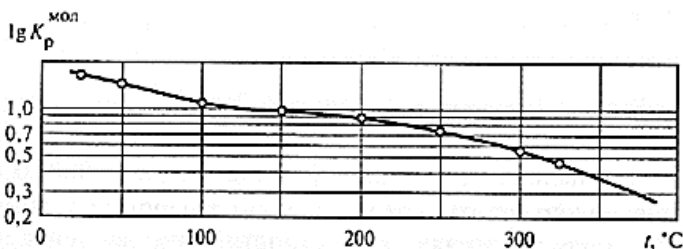


Рис. 7.14. Зависимость молекулярного коэффициента распределения аммиака от температуры

7.2. Поведение растворенных газов при деаэрации питательной воды и конденсации водяного пара

Углекислота и кислород (последний при определенных условиях), растворенные в питательной воде котлов, способствуют коррозии конструкционных материалов. Поэтому необходима как можно более полная дегазация питательной воды. Удаление растворенных газов при термической деаэрации питательной воды основано на законе Генри, т.е. на увеличении парциального давления водяного пара при постоянном общем давлении $p_{\text{общ}}$ и повышении температуры, что приводит к неизбежному уменьшению парциального давления растворенного газа p_{Γ} и тем самым к снижению растворимости в воде C_{Γ} :

$$C_{\Gamma} = K_{\Gamma} p_{\Gamma} = K_{\Gamma} (p_{\text{общ}} - p_{\text{H}_2\text{O}}). \quad (7.32)$$

Когда температура воды достигает температуры насыщения при данном давлении, парциальное давление водяного пара становится равным общему давлению, т.е. их разница, равная парциальному давлению растворенного газа, становится равной нулю. Термодинамически при этом и растворимость газов должна быть равна нулю, однако кинетика процесса выделения газа из пересыщенного раствора практически не обеспечивает нулевой концентрации.

Выделение растворенных газов из деаэрируемой воды в виде пузырьков обусловлено десорбцией вследствие разности парциального давления каждого из удаляемых газов в деаэрируемой воде и их парциального давления в греющем паре. В той части деаэраторной колонки, где температура воды достигает температуры насыщения, в водяных струях или пленках происходит образование мельчайших газовых пузырьков с последующим выделением их в паровую фазу. Образование пузырьков газа в жидкой фазе может иметь место при условии равенства суммы парциальных давлений всех компонентов $\sum p_i$, в том числе и растворителя, и давления насыщения системы в данной точке p_s :

$$\sum p_i = p_s. \quad (7.33)$$

Поведение растворенных газов при конденсации представляет значительный интерес в связи с ее влиянием на коррозию конструкционных материалов на различных участках теплосилового тракта.

Конденсация водяного пара происходит в паровых турбинах, конденсаторах, подогревателях. В частности, при конденсации пара, содержащего аммиак, в турбине образуется двухкомпонентная ($\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$) двухфазная (пар–вода) система, которая согласно правилу двух фаз имеет две степени свободы [3]. Если при конденсации достигается равновесие, то из пяти переменных (общее давление $p_{\text{общ}}$, температура t , парциальное давление водяного пара $p_{\text{H}_2\text{O}}$, парциальное давление аммиака p_{NH_3} , концентрация аммиака в конденсате $C_{\text{NH}_3}^{\text{ж}}$) только две являются независимыми, а три – зависимыми, т.е. могут принимать совершенно определенные значения. Задача выбора переменных применительно к конденсации в последних ступенях турбины решается исходя из того, что в этом случае температура t_s и парциальное давление аммиака в паре или концентрация аммиака известны. Концентрация аммиака практически равна концентрации его в паре на выходе из котла.

Если конденсация происходит в равновесных условиях, то, следовательно,

$$C_{\text{NH}_3}^{\text{ж}} = C_{\text{NH}_3}^{\text{п}} / K_{p_{\text{NH}_3}}^{\text{вид}}. \quad (7.34)$$

Из (7.34) следует, что концентрация аммиака в образовавшемся в последних ступенях турбины конденсате значительно ниже, чем в паре перед турбиной, так как $K_{p_{\text{NH}_3}}^{\text{вид}} \gg 1$. Однако вследствие малых концентраций NH_3 в конденсате и соответственно значительной диссоциации гидроксида аммония видимый коэффициент распределения будет значительно ниже молекулярного. Даже при высокой концентрации аммиака в паре (в питательной воде с $\text{pH} = 9,5$) при входе в конденсатор ($t_s = 30 \text{ }^\circ\text{C}$) $K_{p_{\text{NH}_3}}^{\text{вид}} \approx 11$ вместо $K_{p_{\text{NH}_3}}^{\text{вид}} \approx 40$ (рис. 7.15). В итоге при влажности пара, равной примерно 10%, в жидкой фазе $\text{pH} \approx 8,7$. При меньшей концентрации NH_3 в воде ($\text{pH} = 8,8$) $K_{p_{\text{NH}_3}}^{\text{вид}}$ в турбине упадет примерно до 3,7 и pH жидкой фазы снизится до 8,3. При конденсации пара в регенеративных подогревателях из-за большого давления пара и высокой температуры t_s коэффициенты распределения будут еще меньше, и снижение pH для первых порций конденсата будет менее значительным, чем в конденсаторе турбины.

Например, при $t_s = 230 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\text{pH} \approx 9,5$ первые порции конденсата будут иметь $\text{pH} = 9,3$, т.е. на 0,6 единицы выше, чем на входе в конденсатор турбины. Определенное снижение щелочности первых порций конденсата будет иметь место, что может неблагоприятно влиять на скорость коррозии углеродистой стали.

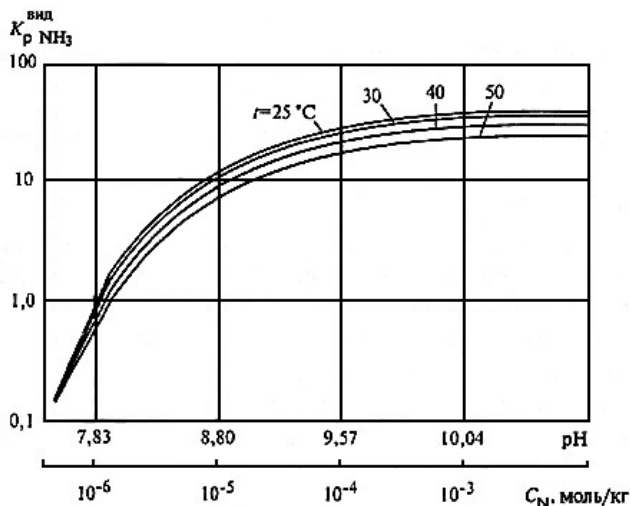


Рис. 7.15. Зависимости видимого коэффициента распределения от суммарной концентрации аммиака и pH раствора при различной температуре

Контрольные вопросы и задачи

1. На какие категории можно разделить растворенные в воде газы?
2. Что характеризует константа Генри?
3. Какое влияние оказывают кислород и уголекислота на работу энергетического оборудования?
4. В работе какого оборудования на ТЭС используется закон Генри?
5. Можно ли снизить концентрацию уголекислоты в воде после декарбонизатора, если для декарбонизации используется воздух?
4. Какие факторы влияют на растворимость уголекислоты и аммиака в воде?

5. Как рассчитать концентрацию аммиака, необходимую для получения заданного значения рН воды в присутствии углекислоты?

6. Какие факторы влияют на молекулярные и видимые коэффициенты распределения углекислоты и аммиака?

7. Как и почему влияет температура на константу диссоциации аммиака?

8. В каких формах может находиться аммиак в воде и как температура влияет на состав различных форм аммиака в воде?

9. В каких формах может находиться углекислота в воде и чем определяется доля углекислоты в молекулярной форме?

10. Конденсат, содержащий кислород в концентрации 100 мкг/дм³, поступает в деаэратор, работающий при давлении 0,6 МПа. Производительность прямоточного котла 100 т/час, величина выпара в деаэраторе 3%, концентрация кислорода после деаэратора 10 мкг/дм³. Определить концентрацию кислорода в выпаре деаэратора.

Ответ: 3100 мкг/дм³.

11. Общая концентрация углекислоты в конденсате равна 300 мкг/дм³. Определить концентрацию СО₂ в конденсате при нейтрально-кислородном водно-химическом режиме (рН=7,0). К₁ по первой ступени равна 4,45*10⁻⁷, по 2-ой ступени 11,1*10⁻¹¹.

Ответ: [СО₂] = 4,6 мг/дм³.

Список использованной литературы

1. Карапетьянц, М.Х. Химическая термодинамика / М.Х. Карапетьянц. – М.: Госхимиздат, 1953.

2. The ASME Handbook on Water Technology for Thermal Power Systems Editor-in Chief P. Cohen, EPRI, USA, 1989.

3. Стырикович, М.А. Процессы генерации пара на электростанциях / М.А. Стырикович, О.И. Мартынова, З.Л. Миропольский. – М.: Энергия, 1962.

Глава 8. ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПАРОВОДЯНОМ ТРАКТЕ ТЭС И АЭС

8.1. Образование отложений, состоящих из соединений кальция и магния, на теплопередающих поверхностях нагрева

При современных методах подготовки добавочной воды и особенно при очистке конденсата содержание ионов кальция и магния в питательной воде невелико. Но по мере упаривания воды в котлах могут быть достигнуты концентрации этих ионов, достаточные для образования твердой фазы соединений, содержащих кальций и магний. Эти соединения, к числу которых относятся CaSO_4 , CaCO_3 , CaSiO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и др. в основном являются накипеобразователями.

Образование твердой фазы любого трудно растворимого сильного электролита происходит, если произведение активностей ионов в растворе превышает произведение растворимости ($\text{ПР}_{\text{КтАн}}$) соответствующего соединения при заданной температуре [1]:

$$\text{ПР}_{\text{КтАн}} < a_{\text{Кт}}a_{\text{Ан}}, \quad (8.1)$$

где $a_{\text{Кт}}$, $a_{\text{Ан}}$ – активности катиона и аниона, соответственно.

Например, твердая фаза карбоната кальция будет образовываться при условии:

$$a_{\text{Ca}^{2+}}a_{\text{CO}_3^{2-}} > \text{ПР}_{\text{CaCO}_3} \quad (8.2)$$

или

$$C_{\text{Ca}^{2+}}C_{\text{CO}_3^{2-}}f_2^2 > \text{ПР}_{\text{CaCO}_3}, \quad (8.3)$$

где $C_{\text{Ca}^{2+}}$, $C_{\text{CO}_3^{2-}}$ – концентрации Ca^{2+} и CO_3^{2-} , соответственно; f_2 – коэффициент активности двухвалентных ионов.

Следовательно, для предотвращения образования отложений CaCO_3 должно соблюдаться следующее условие:

$$C_{\text{Ca}^{2+}}C_{\text{CO}_3^{2-}}f_2^2 < \text{ПР}_{\text{CaCO}_3}. \quad (8.4)$$

Следует иметь в виду, что для котловых вод с различным солесодержанием значения коэффициентов активности для двухвалентных ионов могут колебаться в широких пределах – от 1 до 0,3. Кроме того, любые соли кальция и магния, а также гидроокись магния в воде при высоких температурах не являются сильными электролитами, так как при этих температурах из-за снижения диэлектрической проницаемости электролитические свойства воды ниже, чем при комнатной температуре. Производство растворимости является термодинамической константой и зависит от температуры.

Для определения допустимых концентраций кальция и магния в питательной воде, при которых не происходит образования твердой фазы на поверхностях нагрева, необходимо иметь данные о растворимости при высоких температурах (рис. 8.1 и 8.2).

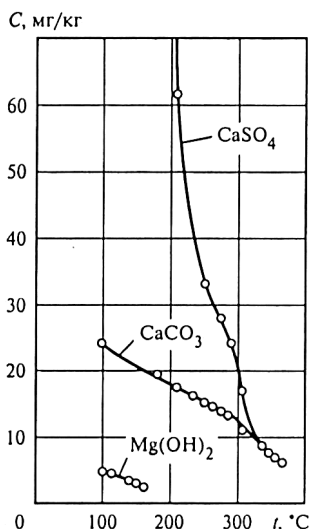


Рис. 8.1. Растворимость солей кальция и магния в котловой воде для соединений с отрицательным температурным коэффициентом

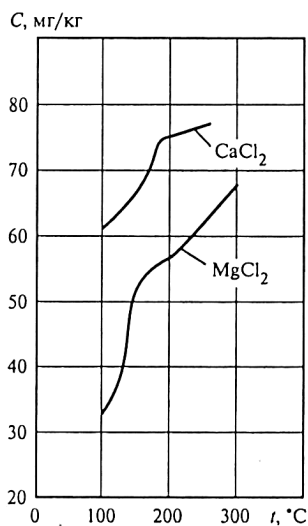


Рис. 8.2. Растворимость солей кальция и магния в воде для соединений с положительным температурным коэффициентом

Из приведенных данных следует, что для таких соединений, как CaSO₄, CaCO₃ и Mg(OH)₂ растворимость в воде уменьшается с повышением температуры, т.е. они имеют отрицательный темпе-

ратурный коэффициент. Соединения CaCl_2 и MgCl_2 имеют положительный температурный коэффициент, т.е. с повышением температуры вероятность образования отложений из этих соединений на теплопередающих поверхностях снижается. Основным соединением магния, которое образует отложения, является гидроксид магния, в то время как хлорид магния является хорошо растворимым соединением. По-разному ведут себя и соединения кальция: хлориды кальция хорошо растворимы в воде, а сульфаты и карбонаты образуют отложения. Таким образом, способность к образованию отложений для одного и того же катиона определяется анионной составляющей.

Скорости образования отложений, состоящих из силиката и сульфата кальция и гидроксида магния имеют один порядок. Они в значительной степени зависят от концентрации ионов-накипеобразователей и тепловой нагрузки. На основании экспериментальных данных, подтвержденных опытом эксплуатации энергетического оборудования, было выведено эмпирическое уравнение для расчета скорости образования отложений, состоящих из соединений кальция и магния, в интервале значений $\text{pH} = 7-11$

$$A_{(\text{Ca}, \text{Mg})} = 1,3 \cdot 10^{-13} C_{\text{в}(\text{Ca}, \text{Mg})} q^2, \quad (8.5)$$

где $A_{(\text{Ca}, \text{Mg})}$ – скорость образования отложений кальция и магния, $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$; q – тепловая нагрузка поверхности нагрева, $\text{Вт}/\text{м}^2$; $C_{\text{в}(\text{Ca}, \text{Mg})}$ – концентрация кальция или магния в воде, $\text{мг}/\text{дм}^3$.

Следует отметить, что это уравнение справедливо лишь при произведениях концентраций кальция, магния и анионов, превышающих значение $\text{PP}_{\text{КтАп}}$.

К числу легко растворимых в воде соединений условно относятся хлориды, сульфаты, фосфаты, силикаты и гидроксиды кальция и натрия. На рисунке 8.3 приведены графические зависимости растворимости различных легко растворимых соединений от температуры.

Из анализа данных рис. 8.3 следует, что растворимость легко растворимых соединений неоднозначно зависит от температуры: одни соединения характеризуются положительными температурными коэффициентами растворимости, другие имеют отрицательный температурный коэффициент растворимости.

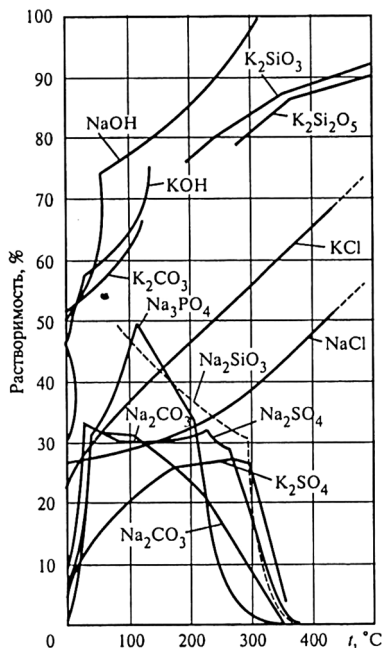


Рис. 8.3. Зависимость растворимости в воде различных соединений от температуры

Растворимость в воде представленных соединений на порядок выше, чем концентрация их в питательной воде, и даже при упаривании воды в котлах и парогенераторах их концентрация в воде значительно ниже растворимости, поэтому, например, соединения натрия практически не обнаруживаются в отложениях.

8.2. Условия образования отложений продуктов коррозии конструкционных материалов на теплопередающих поверхностях оборудования ТЭС и АЭС

Отложения продуктов коррозии конструкционных материалов на теплопередающих поверхностях в контурах ТЭС и АЭС образуются в основном за счет продуктов коррозии, поступающих с питательной водой. Максимальное количество отложений образуется в области высоких тепловых потоков, например, в котлах, в области горелок. А если в области горелок имеется зажигатель-

ный пояс, то на участках вблизи этого пояса. Поэтому наибольшее число разрывов труб наблюдается именно в этой области. Это связано с тем, что с повышением толщины слоя отложений разность температур металла и воды увеличивается:

$$t_{\text{ст}}^{\text{вн}} - t_{\text{в}} = \left(\frac{\delta_{\text{отл}}}{\lambda_{\text{отл}}} + \frac{1}{\alpha_2} \right) q \quad (8.6)$$

или приближенно:

$$t_{\text{ст}}^{\text{вн}} - t_{\text{в}} = \frac{\delta_{\text{отл}}}{\lambda_{\text{отл}}} q, \quad (8.7)$$

где $t_{\text{ст}}^{\text{вн}}$ и $t_{\text{в}}$ – температура соответственно внутренней поверхности трубы и воды, °С; $\delta_{\text{отл}}$ – толщина отложений, м; $\lambda_{\text{отл}}$ – коэффициент теплопроводности отложений, Вт/м·К; q – тепловая нагрузка, Вт/м².

Основными факторами, влияющими на образование отложений продуктов коррозии конструкционных материалов, в частности, железа, являются: тепловая нагрузка, концентрация продуктов коррозии железа, рН, тип водно-химического режима, заряд оксидов железа и поверхности, наличие магнитного поля.

Хотя отложения продуктов коррозии железа наблюдаются в котлах, работающих при различных давлениях, значительно чаще они отмечаются в котлах с высокими параметрами. Это может быть объяснено интенсивностью топочных процессов, а также снижением растворимости продуктов коррозии железа с увеличением температуры (рис. 8.4) [2].

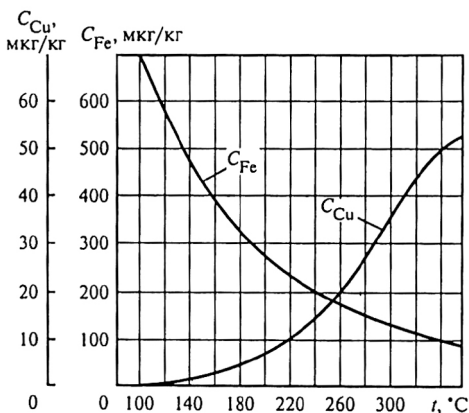


Рис. 8.4. Растворимость магнетита и оксидов меди в воде в зависимости от температуры

Поэтому, чем выше рабочие параметры котлов, тем больше продуктов коррозии железа будет находиться в дисперсном, а не в растворённом состоянии.

Проведенные исследования показали, что процесс образования отложений протекает практически при любой тепловой нагрузке, однако скорость этого процесса резко возрастает при высоких тепловых нагрузках (рис. 8.5) [3].

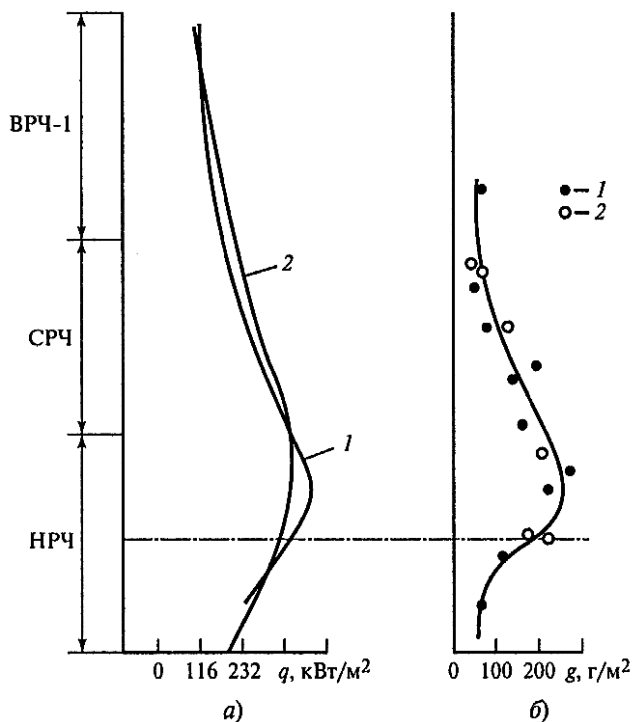


Рис. 8.5. Распределение тепловой нагрузки q и отложений продуктов коррозии железа g в котле ТГМП – 114:
 а) – тепловая нагрузка; б) отложения магнетита после 900 ч работы котла:

1 – боковой экран, 2 – фронтальной экран;

ВРЧ, СРЧ – верхняя и средняя радиационные части

Толщина отложения непосредственно связана с концентрацией оксидов железа в котловой воде, поэтому при наличии ступенчатого испарения условия, приводящие к пережогу труб в солевых отсеках наступают раньше, чем в чистых, что и наблюдается при эксплуатации котлов. Интенсивность образования отложе-

ний продуктов коррозии повышается с увеличением концентрации железа в питательной воде, а следовательно, и в котловой воде чистого и солевого отсеков (рис. 8.6).

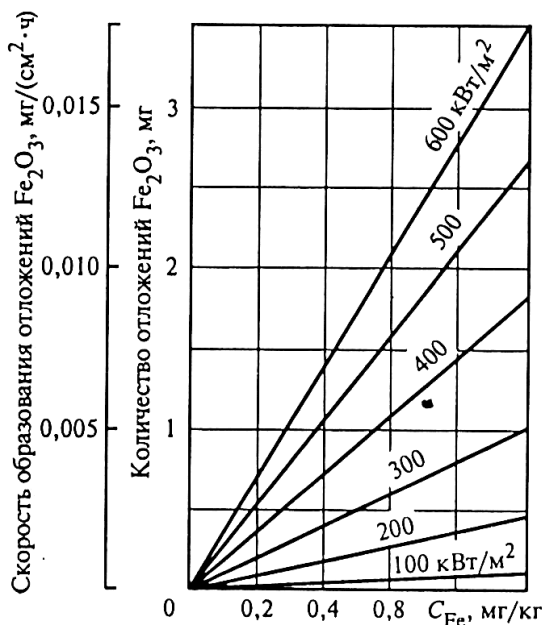


Рис. 8.6. Скорость образования отложений оксидов железа в зависимости от концентрации железа в воде и тепловой нагрузки

На основе экспериментальных данных была предложена эмпирическая зависимость для расчета скорости образования отложений продуктов коррозии железа:

$$A_{Fe} = 5,7 \cdot 10^{-14} C_B^{Fe} q^2, \quad (8.8)$$

где A_{Fe} — интенсивность образования отложений, мг/(см²·ч); q — тепловая нагрузка, Вт/м²; C_B^{Fe} — концентрация железа в воде, мг/дм³.

Эта зависимость может быть использована в широком диапазоне давлений, так как по имеющимся данным влияние температуры воды на образование отложений продуктов коррозии железа практически отсутствует (рис. 8.7).

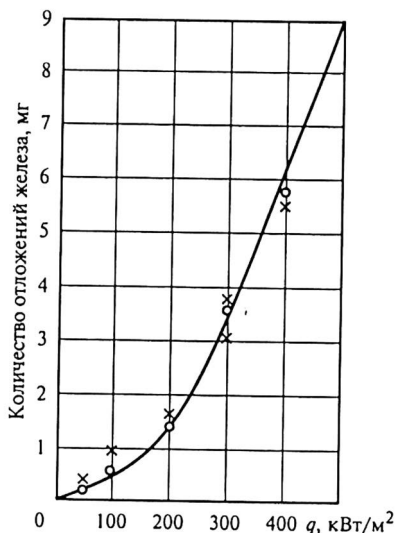


Рис. 8.7. Влияние тепловой нагрузки на образование железоксидных отложений при различных температурах воды и равных концентрациях железа в воде:
 O – $t = 100^\circ\text{C}$; X – $t = 316^\circ\text{C}$

Из уравнения (8.7) следует, что скорость образования отложений продуктов коррозии железа при больших тепловых нагрузках высокая даже при низких концентрациях железа в воде. Поэтому в энергетических установках, где имеют место высокие тепловые нагрузки, например, в ядерных реакторах, необходимо поддерживать концентрацию железа в воде на минимальном уровне. В котловой воде барабанных котлов, а также в реакторной воде и в воде парогенераторов концентрация продуктов коррозии железа, как правило, превышает их растворимость (рис. 8.4). Поэтому они могут иметь различную степень дисперсности, а следовательно, иметь на своей поверхности электрический заряд. В связи с этим механизм образования железоксидных отложений может быть объяснен наличием электрического заряда у этих частиц, обусловленного как их способностью к адсорбции различных ионов из воды, так и переходом в воду гидроксильных ионов, входящих в состав их поверхностного слоя. Частицы большинства продуктов коррозии железа при $\text{pH} = 5 - 12$ имеют положительный заряд, а при более высоких pH – отрицательный. Значение pH , при

котором заряд частицы равен нулю, называется рН изоэлектрической точки (рН_и). Ниже приводятся значения рН_и для различных форм продуктов коррозии железа при температуре 25 °С:

Продукты коррозии	рН _и
Fe ₃ O ₄	6,5 ± 0,2
α- Fe ₂ O ₃	6,7
γ-Fe ₂ O ₃	6,7 ± 0,2
α- FeOOH	6,7 ± 0,2
γ-FeOOH	7,4
Fe(OH) ₃	8,5
Fe(OH) ₂	12 ± 0,5

Из приведенных данных следует, что для большинства форм продуктов коррозии железа значение рН_и близко к 7. Исследования при температуре 200 °С[4] показали, что и при этой температуре рН изоэлектрической точки продуктов коррозии железа соответствует значению, близкому к 7. Можно предположить, что отсутствие или незначительный заряд частиц продуктов коррозии железа при рН, соответствующих изоэлектрической точке, а следовательно, и незначительные силы электростатического отталкивания, должны способствовать агломерации частиц, что и подтвердилось экспериментально. Установлено, что рН влияет на размер частиц продуктов коррозии железа (рис. 8.8).

Особенностями изменения фракционного состава и электрохимического потенциала частиц продуктов коррозии железа при изменении рН воды можно объяснить выявленные закономерности процесса образования железоксидных отложений. Изменение фракционного состава частиц приводит к изменению структуры – объемной плотности и пористости.

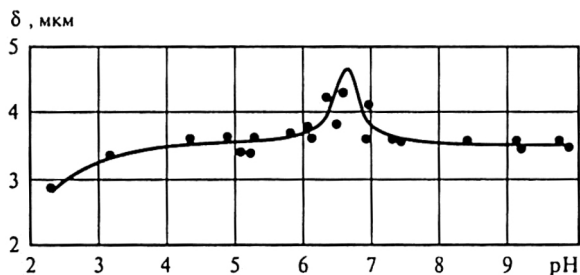


Рис. 8.8. Влияние рН теплоносителя на размер частиц продуктов коррозии железа

Согласно существующим представлениям передача тепла сопровождается возникновением на наиболее теплонапряженных участках повышенной концентрации электронов. Возникающие при этом потенциалы определяются тепловой нагрузкой. Положительно заряженные частицы оксидов железа должны оседать на отрицательно заряженных участках поверхности нагрева и закрепляться на них. Скорость осаждения частиц, т.е. скорость образования продуктов коррозии зависит как от концентрации продуктов коррозии железа в котловой воде, так и от тепловой нагрузки поверхности нагрева. Вследствие изменения знака заряда дисперсных частиц оксидов железа при достаточно высокой щелочности воды были основания полагать, что изменением рН среды можно практически полностью предотвратить образование продуктов коррозии железа. Исследования, проведенные при тепловой нагрузке 300000 Вт/м^2 , концентрации железа 5 мг/дм^3 и разных значениях рН, показали, что скорость образования отложений продуктов коррозии резко падает при $\text{pH} \geq 12$ (рис. 8.9). Таким образом, поддержанием рН раствора, равным 12 или выше, можно было бы практически полностью предотвратить образование железокислотных отложений. Хотя этот вывод не имеет практического интереса, тем не менее, он подтверждает правильность высказанных выше представлений о механизме процесса образования отложений продуктов коррозии железа

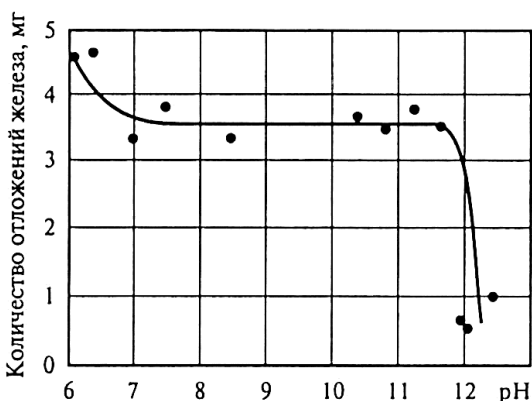


Рис. 8.9. Влияние рН на образование отложений продуктов коррозии железа

Отложения продуктов коррозии меди всегда образуются на участках с высокими тепловыми нагрузками или в местах, где происходит упаривание воды. При тепловых нагрузках, меньших некоторого предела, медные отложения вообще не образуются. Интенсивность образования отложений меди возрастает с повышением тепловой нагрузки.

На рисунке 8.10 приведена зависимость, показывающая влияние тепловой нагрузки на скорость образования отложений меди в барабанном котле высокого давления, а на рис. 8.11 – распределение количества отложений меди и тепловой нагрузки по высоте экранной трубы.

Отложения, образовавшиеся при тепловых нагрузках больше 200000 Вт/м^2 , представляют собой плотный слой и состоят в основном из соединений меди; отложения, образовавшиеся при тепловых нагрузках ниже 200000 Вт/м^2 , практически не содержат медь.

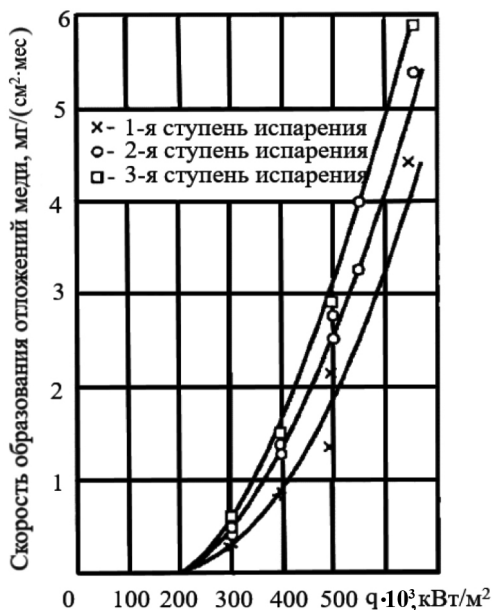


Рис. 8.10. Зависимость скорости образования отложений меди от тепловой нагрузки в присутствии фосфатов

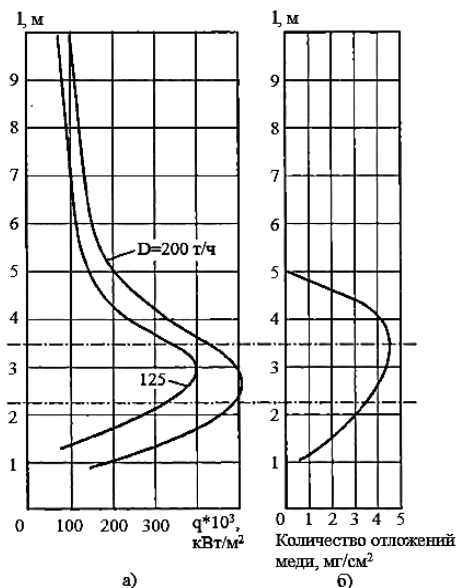


Рис. 8.11. Распределение тепловой нагрузки (а) и количества отложений меди (б) по высоте экранной трубы чистого отсека котла ТГМ – 200 (Д – нагрузка котла)

Одним из отличительных признаков отложений продуктов коррозии меди является неоднородность их содержания в слое: верхняя часть состоит на 65–85 % из меди, а в средней части содержание меди может составлять 15–20 % (рис. 8.12).

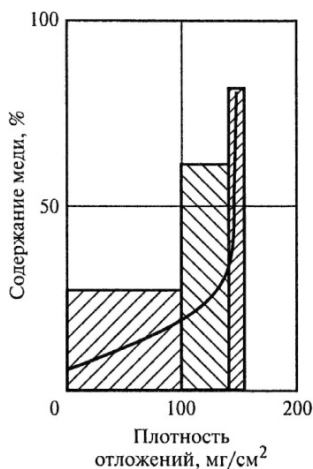
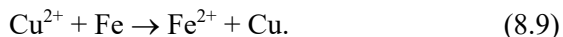


Рис. 8.12. Распределение меди в слое отложений

Характерной особенностью медных отложений является присутствие в них металлической меди, которая отсутствует в питательной воде. Это может быть объяснено восстановлением части ионов одно- или двухвалентной меди до металлической:



Но для протекания этой реакции вода, содержащая ионы меди, должна контактировать с поверхностью металла, между отдельными участками которой возникает разность потенциалов. В связи с тем, что растворимость продуктов коррозии меди в воде низкая (рисунк 8.4), они находятся в воде преимущественно в виде твердой фазы, которая и отлагается на теплопередающих поверхностях.

Для расчета скорости образования медьсодержащих отложений может быть использована следующая эмпирическая зависимость:

$$A_{\text{Cu}} = \kappa \left(S_{\text{в}}^{\text{Cu}} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot q (q - q_0), \quad (8.10)$$

где A_{Cu} – скорость образования отложений меди, мг/(см²·ч); $S_{\text{в}}^{\text{Cu}}$ – общая концентрация меди в воде, мг/дм³; q – тепловая нагрузка, Вт/м²; κ – коэффициент пропорциональности; q_0 – тепловая нагрузка, ниже которой отложения меди не наблюдаются; n – соотношение концентраций ионов меди и общей концентрации меди в воде.

Вероятно, что n будет определяться составом примесей в воде, которые могут изменять форму существования продуктов коррозии меди. Поэтому можно предположить, что скорость образования отложений меди должна определяться типом водно-химического режима.

Кроме трудно растворимых соединений кальция и магния и продуктов коррозии конструкционных материалов, в пароводяных трактах ТЭС и АЭС содержатся соединения, обладающие высокой растворимостью.

К числу таких соединений условно относятся хлориды, сульфаты, фосфаты, силикаты и гидроксиды калия и натрия. Растворимость этих соединений по крайней мере на порядок выше, чем концентрация в питательной и котловой воде (рис. 8.3). Даже при упаривании воды в барабанных котлах их концентрация в котловой

воде значительно ниже растворимости, поэтому соединения натрия практически не обнаруживаются в отложениях. Исключения могут составлять переходные зоны прямооточных котлов, где происходит упаривание всей влаги.

8.3. Поведение примесей в турбинах, работающих на перегретом паре

Коррозионные повреждения и образование отложений в проточной части турбин являются основными причинами, приводящими к снижению экономичности и надежности эксплуатации паротурбинных установок как в нашей стране, так и за рубежом. Для детального исследования этих вопросов в 1993 г. под эгидой Исследовательского института электроэнергетики США (EPRI) была создана группа Международного сотрудничества по исследованию водно-химического режима пара в турбине и процессов коррозии с участием представителей 22 организаций из 13 стран. Большой объем исследований в рамках этой работы проводился в Московском энергетическом институте на экспериментальной турбине ЭТ-3М.

В частности, одной из основных задач было исследование влияния различных водно-химических режимов и исходной концентрации примесей в паре на образование отложений с помощью специальных устройств, позволяющих моделировать процессы образования отложений в проточной части турбин.

8.3.1. Образование отложений в проточной части турбин

Наиболее чувствительной к отложениям является паровая турбина. Если котёл большой мощности, как правило, может работать без существенного снижения надёжности и экономичности при наличии на его поверхностях 100 кг и более отложений, то турбина мощностью 300–500МВт может существенно снизить свою экономичность при наличии на лопатках всего нескольких килограммов отложений (рис. 8.13).

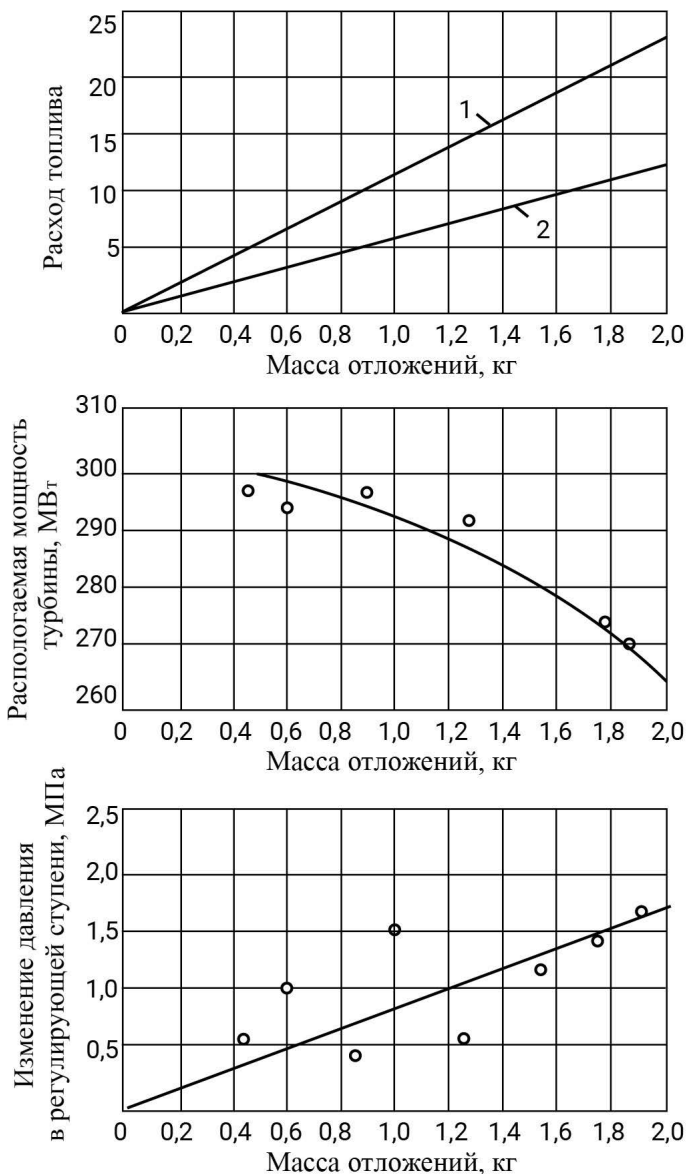


Рис. 8.13. Влияние массы отложений в цилиндре высокого давления турбины на изменение её мощности, расход топлива и изменение давления в регулирующей ступени:

1 – расход топлива, г/кВт ч; 2 – расход топлива 10³ т/год

Однако следует отметить, что существенное влияние оказывают лишь отложения на активно омываемых поверхностях направляющих и рабочих лопаток, чистота которых определяет КПД и мощность турбины. При этом большое влияние оказывают отложения в головной части турбины, где наивысшая плотность пара и соответственно мощность, приходящаяся на единицу площади поверхности лопаток.

Вместе с тем в зоне активного омывания лопаток потоком пара с очень большой скоростью практически не могут накапливаться отложения, содержащихся в потоке пара, за счёт механического осаждения частиц, содержащихся в потоке пара. В этой зоне отложения могут образовываться в результате кристаллизации солей или оксидов из пересыщенного раствора, когда энергия их кристаллической решётки достаточно велика, чтобы образовать прочные отложения, способные противостоять эрозионному воздействию потока пара. В современных турбинах, работающих на перегретом паре с одним или даже двумя перегревами, зона влажного пара очень ограничена и соответствует давлению около 0,05 МПа.

При таком низком давлении растворимость практически всех соединений в паре незначительна (десятые, сотые и тысячные доли миллиграмма на килограмм), поэтому подавляющая масса всех примесей должна выпадать из парового раствора. Это следует из данных рис. 8.14, на котором показано изменение растворимости ряда соединений в паре при его движении в турбине сверхкритического давления.

Из представленных данных видно, что для соединений, характеризующихся низкой растворимостью в паре и большой зависимостью от его плотности (CuO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaSO_4), растворимость снижается до десятых долей микрограмма на килограмм уже в пределах цилиндра высокого давления (ЦВД) турбины, где эти соединения должны кристаллизоваться. Более растворимый хлорид натрия при концентрации его в паре, отвечающей нормам, достигает насыщения в цилиндре среднего давления (ЦСД) и только при значительном ухудшении качества пара – в конце ЦВД ($C_{\text{NaCl}} = 100\text{--}200 \text{ мкг/дм}^3$) при давлении 6,0–9,0 МПа.

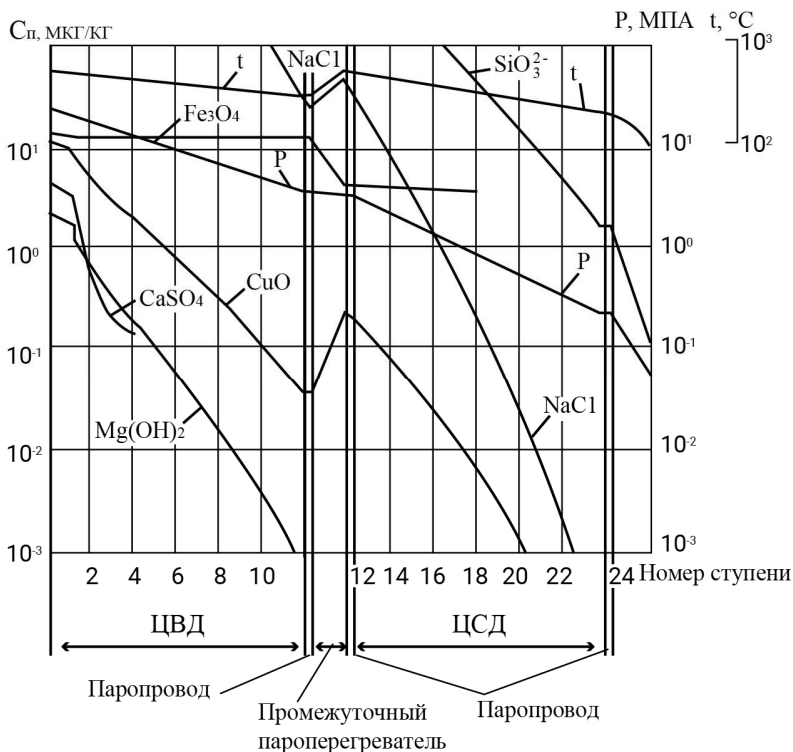


Рис. 8.14. Растворимость соединений в зависимости от давления и температуры пара по линии расширения пара в турбине сверхкритического давления СКД – 300–240

Кремниевая кислота достигает насыщения при ухудшенном качестве пара ($C_{\text{SiO}_3^{2-}} = 200 \text{ мкг/дм}^3$) в зоне ниже 1.0 МПа и в соответствии с более слабой зависимостью её растворимости от плотности пара её выпадение несколько растягивается по ходу движения пара.

Эти данные хорошо согласуются с результатами опыта эксплуатации турбин. Так, отложения оксидов меди сосредотачиваются на лопатках ЦВД при давлении 15 МПа и выше (рис. 8.15) [5], что в соответствии с рис. 8.14 соответствует растворимости 4 мкг/дм^3 или при двукратном пересыщении – 8 мкг/дм^3 .

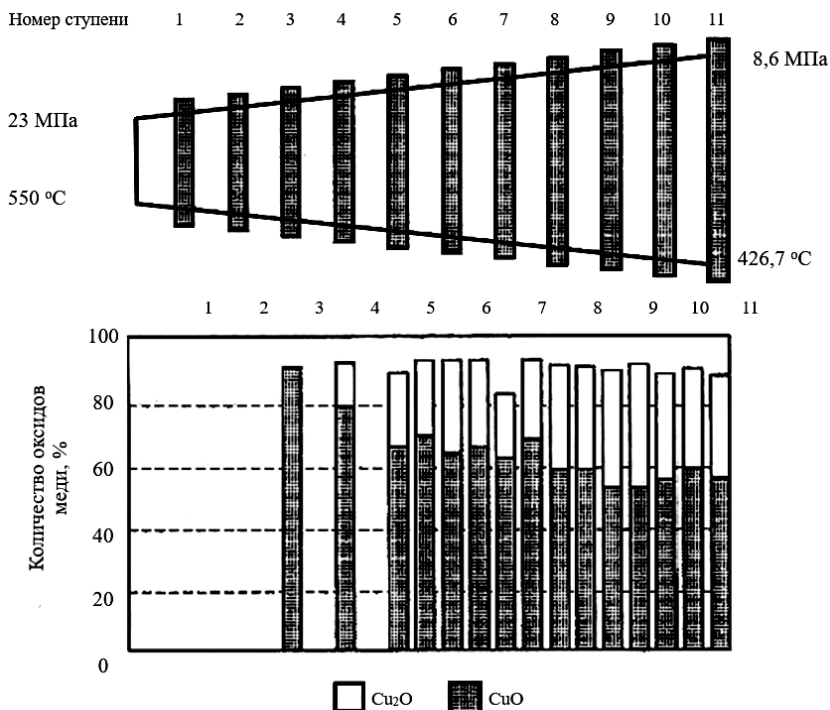


Рис. 8.15. Распределение отложений оксидов меди в ЦВД турбин сверхкритического давления

Отложения NaCl, образующиеся при ухудшенном качестве пара, сосредоточиваются в области давления 4,0 – 8,0 МПа, а кремниевая кислота отлагается при давлении 0,8 – 1,0 МПа и только при сильном ухудшении качества пара при давлении 1,2 МПа. Наконец очень медленное равномерное снижение растворимости магнетита по ходу движения пара в турбине хорошо согласуется с почти равномерным распределением его отложений по всем ступеням мощных турбин. Таким образом, зоны начала образования отложений в турбине и их протяжённость хорошо согласуются с растворимостью того или иного соединения. Но скорость образования отложений определить значительно труднее.

При быстром расширении пара в турбине, когда за счёт уменьшения его плотности растворимость в нём всех соединений (кроме оксидов железа) стремительно снижается, массообмен не успевает обеспечить подвод к поверхности лопаток и кристалли-

зацию на ней всей массы примесей, а пересыщение в паре достигает значения, при котором начинается выпадение твёрдой фазы в объёме потока. Образующиеся при этом мельчайшие кристаллики уносятся потоком пара; незначительная часть их может отлагаться на слабо омываемой паром поверхности турбины; значительное количество может отлагаться на поверхности труб промежуточного пароперегревателя. Остальная часть уносится через цилиндр низкого давления (ЦНД) в конденсатор и растворяется в конденсате.

К сожалению, в настоящее время отсутствуют данные для определения доли выпадающей твёрдой фазы, кристаллизующейся на поверхности лопаток турбины в виде прочных, постепенно растущих отложений, отдельные данные по отложениям оксидов меди, обнаруженные после длительной работы турбин сверхкритического давления на лопатках ЦВД, и кремниевой кислоты (на лопатках ЦСД) позволяют считать, что их доля составляет примерно 10% количества вышеуказанных соединений, поступающих с паром в турбину.

Долю хорошо растворимых в воде соединений (в основном соединения натрия) постепенно накапливающихся в турбине, установить практически невозможно, так как при каждом пуске и останове энергоблока значительная часть их вымывается влажным паром. Поэтому допустимая скорость роста отложений соединений натрия может быть увеличена, когда турбина работает с более или менее частыми остановами.

Соединения, плохо растворимые в воде, например, оксиды меди, железа, а также кремниевая кислота, почти не вымываются при пусках и остановах, и поэтому допустимая скорость образования таких отложений должна соответствовать длительности работы турбины между капитальными ремонтами (2–3 года). За такой срок турбина мощностью 300МВт может пропустить $(10-20) \times 10^6$ т пара. За это время количество отложений оксидов меди на лопатках ЦВД составит 2–3 кг. Это может привести к значительному (на 2–3%) снижению КПД энергоблока и к уменьшению максимальной мощности турбины на 10–15%, что даже к концу 2-х или трёхлетнего периода работы нельзя считать допустимым.

Следовательно, количество отлагающихся оксидов меди должно быть меньше, чем 0,1–0,3 мкг из 1кг пара. Если принять, что в турбине устойчиво отлагается примерно 10% всего содер-

жания меди в паре, поступающего в турбину, то допустимая её концентрация в паре должна быть равна 1–3 мкг/дм³. Это подтверждается опытом эксплуатации турбин сверхкритического давления в США, когда уменьшение концентрации меди в паре до 2–3 мкг/дм³ не снимает полностью проблемы заноса проточной части турбины оксидами меди [5]. По-видимому, допустимая концентрация меди в паре не должна превышать 1 мкг/дм³. При этом отложения смогут начать образовываться лишь на средних ступенях ЦВД, т.е. при давлении примерно 8,0 – 10 МПа, для которого плотность пара почти втрое меньше, чем для давления при входе пара в турбину. Это несколько увеличивает допустимую скорость роста отложений, и, вероятно, их накопление в течение 1–2 лет не приведёт к заметному снижению экономичности турбины или ограничению её мощности.

Обеспечить такую низкую концентрацию меди в паре трудно, поэтому в существующих нормах ещё допускается большая концентрация меди в паре. Однако имеется явная тенденция к снижению допустимой концентрации меди в питательной воде прямоточных котлов, особенно при сверхкритических параметрах.

Кремниевая кислота относительно хорошо растворима в паре и при обычных её содержаниях пересыщение пара наступает только при давлении ниже 1,0 МПа. В этой области давления зависимость растворимости кремниевой кислоты от плотности пара сравнительно слабая. Поэтому отложения распределяются на сравнительно большом числе ступеней турбины, где удельная площадь поверхности лопаток во много раз больше, чем в головной части турбины. В итоге, максимально допустимое количество отложений кремниевой кислоты значительно больше, чем для оксидов меди и соответственно выше и допустимая концентрация в паре. Однако, в соответствии с нормами ПТЭ, она не должна превышать 15 мкг/дм³.

Уменьшение концентрации оксидов железа в паре при высоком и сверхкритическом давлении связано с большими трудностями, так как даже при очень малой концентрации железа в питательной воде и в котловой воде барабанных котлов его концентрация в паре, поступающем в турбину, может быть значительной как за счёт выноса железа с насыщенным паром, так и продуктов коррозии из пароперегревателя.

Исходя из имеющихся данных по растворимости железа в паре, можно ожидать, что в установках с высоким и сверхкритическим давлением с промежуточным перегревом пара при концентрации железа в паре меньше 10 мкг/дм^3 отложения продуктов коррозии железа в ЦВД будут отсутствовать. При последующем прохождении пара через промежуточный пароперегреватель растворимость оксидов железа в связи с отрицательным коэффициентом растворимости сильно снижается – примерно до концентрации 5 мкг/кг . Это может привести к выпадению оксидов железа в промежуточном пароперегревателе даже при концентрации железа 10 мкг/дм^3 . Такие отложения менее опасны, чем отложения в турбине, так как они почти равномерно распределяются по очень большой поверхности промежуточного пароперегревателя с относительно невысокими тепловыми нагрузками. Поэтому по условиям обеспечения надёжности работы турбины и промежуточного пароперегревателя нет оснований требовать снижения концентрации железа в паре до менее 10 мкг/кг . Практически мероприятия по борьбе с коррозией, определяющие концентрацию железа в паре, должны проводиться в полном объёме в интересах надёжности работы всего оборудования энергоблока. Особенно важна тщательная очистка всего контура в периоды пуска энергоблока, когда даже при хорошо налаженном водно-химическом режиме концентрации железа в питательной воде и паре резко возрастают и только после длительного периода работы устанавливаются на допустимом уровне. Можно предположить, что основной занос турбины продуктами коррозии железа имеет место именно в эти периоды. Следует, однако, отметить, что из-за ограниченной растворимости оксидов железа в паре даже при сверхкритическом давлении в такие периоды значительная часть оксидов железа переносится паром в виде тонкой взвеси, которая образует в турбине и промежуточном пароперегревателе непрочные отложения. Оксиды железа из-за слабой зависимости их растворимости от параметров рабочего тела легко выпадают даже при небольших изменениях концентрации в виде мелкодисперсной взвеси.

Исходя из данных рис. 8.15 CaSO_4 и Mg(OH)_2 ввиду их малой растворимости должны отлагаться в ЦВД турбины. Растворимости различных солей натрия в паре сильно различаются.

Сульфат натрия имеет очень маленькую растворимость, и она резко падает с уменьшением давления. Поэтому его отложения в турбинах сосредотачиваются в зоне высокого давления – примерно там же, где отлагаются оксиды меди. В цилиндры среднего давления сульфат натрия почти не поступает, отлагаясь в пароперегревателе. Хлорид натрия хорошо растворим в паре и отлагается в турбинах обычно в зоне давления 0,2–0,3 МПа.

8.3.2. Образование первичного конденсата и жидких плёнок на поверхности лопаток турбин

Одним из важнейших факторов, определяющих надежность и экономичность работы энергоблоков ТЭС, являются коррозионные повреждения оборудования, в частности, повреждения проточных частей паровых турбин. Большая часть повреждений турбин происходит в зоне фазового перехода от перегретого пара к насыщенному.

Известно, что в процессе расширения пара при его движении в турбине в этой зоне в паре образуются капли влаги, которые затем осаждаются на поверхности лопаток турбин, образуя жидкую плёнку. Толщина образующейся плёнки зависит от многих факторов, одним из которых является влажность пара, и может изменяться от 70 μm при влажности пара 0,5% до 80 μm при влажности 1,5%. Принято считать, что капли влаги, образующиеся при конденсации пара с влажностью меньше 1%, называются первичным конденсатом [6]. Известно, что в 2-х фазной среде происходит распределение примесей между фазами (см. главу 5). Следовательно, в зоне фазового перехода примеси, содержащиеся в паре, будут переходить в первичный конденсат и жидкую плёнку на поверхности турбинных лопаток и концентрироваться в жидкой плёнке и в первичном конденсате. Повышение концентрации таких примесей, как хлориды, сульфаты, органические кислоты могут приводить к усилению коррозионных процессов в проточной части турбин. Поэтому исследование процесса загрязнения первичного конденсата и жидких плёнок коррозионно-активными примесями при различных водно-химических режимах

и определение наиболее оптимального водно-химического режима с точки зрения концентрирования примесей в первичном конденсате представляет большой научный и практический интерес.

Экспериментально было установлено, что для бескорректионного кислородного (КВР) и аммиачного водно-химических режимах (АВР) концентрация хлоридов, сульфатов, ацетатов и формиатов в первичном конденсате зависела от их концентрации в паре перед турбиной: она увеличивалась с повышением концентрации этих примесей в паре перед турбиной. Результаты опытов при аммиачном водно-химическом режиме для среднего сечения по высоте лопатки для широкого диапазона изменений содержания хлоридов в паре перед экспериментальной турбиной приведены на рис. 8.16 [7].

Кроме того, концентрация примесей в первичном конденсате зависела от положения зонда отбора первичного конденсата по высоте лопатки. В большинстве случаев минимальная концентрация хлоридов и сульфатов в первичном конденсате наблюдалась в среднем сечении по высоте лопатки, что, в первую очередь, связано с большей влажностью пара в этом сечении.

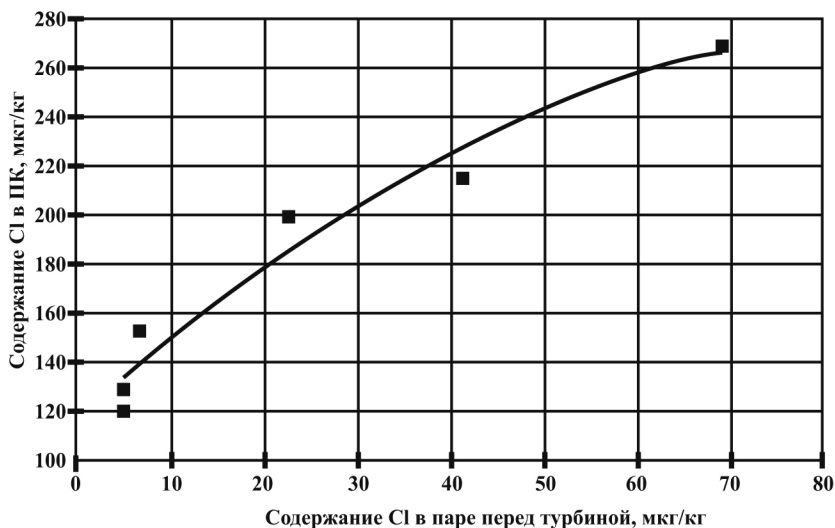


Рис. 8.16. Зависимость содержания хлоридов в первичном конденсате при АВР от концентрации хлоридов в паре перед турбиной (данные для среднего сечения по высоте лопатки)

Сравнение концентраций исследуемых примесей в первичном конденсате для различных водно-химических режимов показывает, что при аммиачном водно-химическом режиме их содержание в первичном конденсате выше, чем при нейтральном и кислородном водно-химических режимах. На рисунке 8.17 в качестве примера приведены данные по концентрациям хлоридов в первичном конденсате при различных водно-химических режимах, из которого видно, что при аммиачном водно-химическом режиме концентрация хлоридов в первичном конденсате была в 2 ÷ 4 раза выше, чем при нейтральном и кислородном водно-химических режимах.

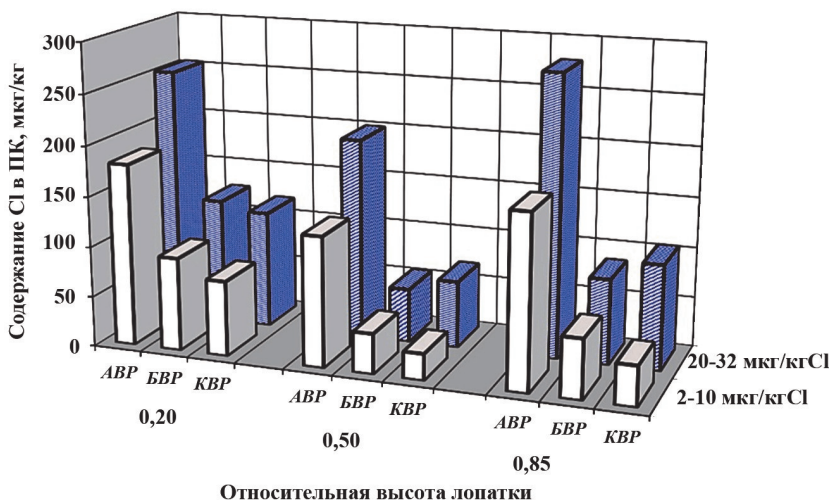


Рис. 8.17. Концентрация хлоридов в первичном конденсате в зависимости от концентрации их в паре перед турбиной (2 ÷ 10 и 20 ÷ 32 мкг/дм³) для различных водно-химических режимов

Возможно, причиной повышенного содержания исследуемых примесей в первичном конденсате при АВР является наличие аммиака в паре. В присутствии аммиака возможно образование соединений, преимущественно находящихся в молекулярной форме по сравнению с режимами, когда аммиак отсутствует. Из многочисленных теоретических и экспериментальных исследований известно, что на коэффициент распределения примесей в условиях генерации пара влияет форма существования примесей в паре: в пар преимуще-

ственно переходят соединения, содержащиеся в молекулярной форме. Можно предположить, что эти закономерности имеют место и в процессе перехода примесей из пара в воду.

Содержание ацетатов в первичном конденсате для сопоставимых условий проведения экспериментов (тип водно-химического режима, место отбора пробы первичного конденсата, исходная концентрация в паре перед турбиной) было наибольшим по сравнению с другими исследуемыми анионами: так, содержание ацетатов в первичном конденсате в $6.5 \div 14$ раз выше, чем содержание формиатов, и в $2.1 \div 5.5$ раз выше, чем содержание хлоридов и сульфатов.

Для всех водно-химических режимов рН первичного конденсата был значительно ниже рН пара перед турбиной: при аммиачном водно-химическом режиме он находился в диапазоне $7.1 \div 7.7$, при нейтральном – $6.2 \div 6.5$, при кислородном $6.2 \div 6.7$. Одной из причин снижения рН первичного конденсата при аммиачном водно-химическом режиме является то, что при конденсации пара аммиак, в соответствии с коэффициентом распределения, практически полностью остается в паровой фазе. Другой причиной является загрязнение первичного конденсата органическими кислотами.

Была рассчитана степень концентрирования (L_k) хлоридов, сульфатов, ацетатов и формиатов в первичном конденсате, которая представляет собой отношение концентраций примесей в первичном конденсате ($C_{пк}$) и в паре перед турбиной ($C_{п}$):

$$L_k = C_{пк}/C_{п}. \quad (8.1)$$

В таблице 8.1 приведены данные по степени концентрирования исследуемых анионов для различных водно-химических режимов при малых (min) и повышенных (max) концентрациях каждого из анионов в паре перед турбиной.

Из представленных данных следует, что степень концентрирования хлоридов, сульфатов и ацетатов в первичном конденсате минимальна при кислородном водно-химическом режиме. При всех исследованных водно-химических режимах она зависит от исходной концентрации данных примесей в паре перед турбиной: с увеличением исходной концентрации она снижается. Степень концентрирования ацетатов при всех водно-химических режимах максимальна по сравнению с другими исследуемыми примесями.

**Степень концентрирования хлоридов, сульфатов, ацетатов
и формиатов в первичном конденсате при малых (min)
и повышенных (max) концентрациях
в паре перед турбиной для различных ВХР**

Показатель	Отн. высота лопатки	АВР		БВР		КВР	
		min	max	min	max	min	max
Cl	0.20	30.2	12.7	9.3	4.8	7.9	5.1
	0.50	25.8	8.8	4.1	2.1	3.6	2.9
	0.85	34.2	11.1	7.4	3.1	6.4	4.5
SO ₄ ²⁻	0.20	58.7	3.1	30.8	2.1	6.3	2.3
	0.50	25.3	2.3	29.7	2	5.1	1.9
	0.85	42.5	2.7	32.9	1.8	5.7	1.7
Ac	0.20	168.0	24.6	137.5	12.5	126.9	12.8
	0.50	139.5	22.4	82.7	11.4	76.8	10.5
	0.85	143.9	25.4	95.5	18.3	87.4	13.7
Form	0.20	11.9	3.4	10.5	2.2	8.4	2.1
	0.50	6.8	2.7	8.0	1.8	5.1	1.7
	0.85	8.5	3.5	9.2	1.9	7.7	1.9

Примечание: min концентрация 3–8 мкг/дм³; max концентрация 20–25 мкг/дм³ каждого из исследуемых анионов в паре перед турбиной.

Зависимость, показывающая влияние содержания хлоридов в паре перед экспериментальной турбиной на степень их концентрирования в первичном конденсате (пробы отбирались из среднего сечения по высоте лопатки), представлена на рис. 8.18.

В настоящее время трудно объяснить, почему с повышением концентрации примесей в паре перед турбиной их степень концентрирования снижается. Можно лишь предположить влияние кинетического фактора, т.е. при конденсации пара при высоких скоростях его движения через турбину не успевает установиться термодинамическое равновесие. Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что в условиях конденсации пара при прохождении его через турбину нельзя говорить о коэффициенте распределения как о термодинамическом параметре.

Было установлено, что при практически постоянной минимальной концентрации хлоридов в паре перед турбиной увеличение содержания в нем сульфатов приводило к повышению концентрации хлоридов в первичном конденсате (рис.8.19).

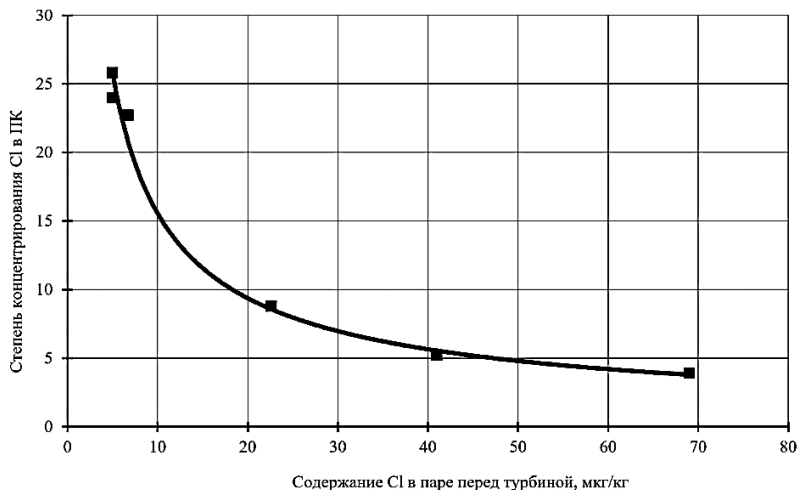


Рис. 8.18. Зависимость степени концентрирования хлоридов в первичном конденсате от концентрации хлоридов в паре перед турбиной при АВР (данные для среднего сечения по высоте лопатки)

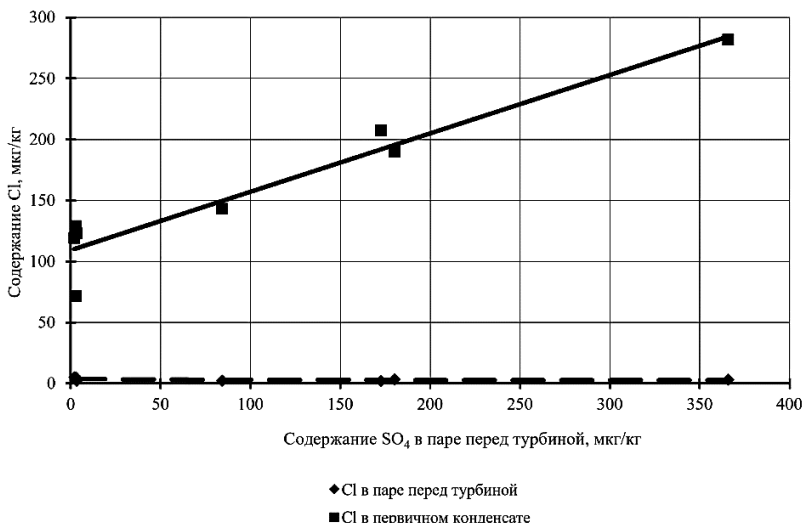


Рис. 8.19. Изменение концентрации хлоридов в первичном конденсате в зависимости от содержания сульфатов в паре перед турбиной при АВР (содержание хлоридов в паре перед турбиной 2.5 ± 5 мкг/дм³)

Один из возможных механизмов влияния сульфатов, содержащихся в паре перед турбиной, на повышение концентрации хлоридов в первичном конденсате, заключается в непосредственном химическом взаимодействии сульфатов и хлоридов с образованием соединений типа политиохлоридов или, что более вероятно, хлорсульфоновых кислот типа $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$. Эти соединения легко гидролизуются с образованием хлор-содержащих компонентов. Таким образом, можно предположить, что создаются условия для повышенного перехода хлоридов в первичный конденсат в процессе конденсации пар

При увеличении влажности степень концентрирования снижается (табл. 8.2): при влажности пара 10,8% степень концентрирования ацетатов равна 9, а при 3% – 18; [8].

Степень концентрирования формиатов, ацетатов и пропионатов в конденсате пара при различной влажности.

Таблица 8.2

Влажность пара, %	Образцы	Формиаты	Ацетаты	Пропионаты
		мкг/кг		
10.8	Пар	<2	12	<10
	Первичный конденсат	7	86	<10
	Соотношение концентрации	–	9	–
8.1	Пар	<2	<10	<10
	Первичный конденсат	8	65	10
	Соотношение концентрации	–	–	–
5.8	Пар	9	<10	<10
	Первичный конденсат	70	72	10
	Соотношение концентрации	7.8	–	–
3.0	Пар	3	11	<10
	Первичный конденсат	126	198	16
	Соотношение концентрации	42	18	–

Несмотря на то, что примеси концентрируются в первичном конденсате, абсолютные значения концентраций данных примесей в первичном конденсате недостаточны для того, чтобы вызвать коррозионные разрушения. Однако коррозионно-активные примеси сохраняются в достаточно высоких концентрациях в жидкой пленке, образующейся в результате осаждения капель первичного конденса-

та на поверхности металла лопаток и дисков турбины, что и было подтверждено экспериментально. Анализ жидкой плёнки, образовавшейся на поверхности лопаток при аммиачном водно-химическом режиме, показал, что в ней содержатся агрессивные примеси в следующих концентрациях (мкг/дм³): хлориды – 30142; сульфаты – 3820; ацетаты – 9600; формиаты – 954. При этих концентрациях уже возможно протекание коррозионных процессов.

При образовании первичного конденсата наименьшие концентрации анионов сильных и слабых кислот были получены для условий бескоррекционного и кислородного водно-химических режимов. Таким образом, водно-химический режим с дозированием кислорода является предпочтительным не только для котла, но и для турбины с позиции загрязнения первичного конденсата коррозионно-активными примесями. В связи с тем, что происходит концентрирование ацетатов и формиатов в первичном конденсате, необходимо минимизировать поступление органических примесей в пароводяной тракт тепловых электростанций. Следует ввести нормирование содержания коррозионно-активных примесей, в первую очередь органики, на тепловых электростанциях.

В зоне фазового перехода пара от перегретого к насыщенному в турбинах под влиянием образующихся капель влаги особенно интенсивно протекают процессы эрозии, которые в сочетании с электрохимической коррозией, приводят к повреждениям турбинных лопаток и дисков (рис. 8.20).

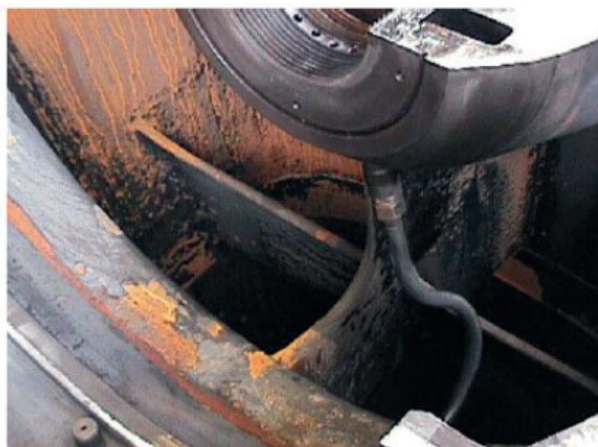


Рис. 8.20. Повреждение турбины в зоне фазового перехода [9]

Таким образом, анализ поведения примесей в проточной части паровых турбин, работающих на перегретом паре показывает, что при движении пара через турбину протекают следующие процессы: образуются отложения, протекает эрозия-коррозия, образуются капли влаги в потоке пара и жидкая плёнка на поверхности турбинных лопаток.

8.4. Поведение примесей в турбинах, работающих на насыщенном паре

Турбины, работающие на ТЭС, используют перегретый пар и только последние ступени турбин находятся в контакте с влажным паром. В противоположность этому турбины АЭС работают на насыщенном паре. Поэтому постоянная самопромывка турбин не требует специальных промывок. Работа турбины на насыщенном паре позволяет решать химические проблемы, но выдвигает на первый план эрозионный износ. Для турбин, работающих на перегретом паре, эти проблемы существуют только в ЦНД. Борьба с эрозией требует не химических, а теплотехнических решений, например, обеспечение незначительного перегрева пара или использование для изготовления последних ступеней турбины эрозионно-стойких материалов (титан для изготовления лопаток или стеллит для покрытия поверхности лопаток).

В тепловой схеме АЭС имеется элемент, надежность работы которого непосредственно связана с водно-химическим режимом. Этим элементом является промежуточный пароперегреватель, располагающийся между ЦВД и ЦНД турбины за межцилиндровым сепаратором (СПП). В пароперегревателе в зоне доосушки пара происходит концентрирование примесей во влаге, в результате чего могут быть достигнуты такие концентрации хлоридов, которые способствуют развитию коррозии под напряжением для аустенитных нержавеющих сталей (табл. 8.3). Кроме того, происходит концентрирование сульфатов, а также органических кислот, таких как уксусная и муравьиная. Наличие коррозионно-активных примесей в повышенных концентрациях является основной причиной коррозии проточной части турбин. Этот процесс усугубля-

ется процессом эрозии, возникающим в результате соударения капель влаги с поверхностью турбинных лопаток. Таким образом, в проточной части паровых турбин имеет место процесс коррозии-эрозии. Особенно важно это учитывать для одноконтурных АЭС, в паре которых всегда присутствует радиолитический кислород, стимулирующий коррозию под напряжением.

Таблица 8.3

**Концентрирование хлоридов во влаге
в зоне доосушки пара в СПП, мг/дм³**

Влажность в зоне доупаривания, %	Турбина одноконтурной АЭС	Турбина двухконтурной АЭС
1,0	0,00125	0,0125
0,1	0,0125	0,125
0,01	0,125	1,25
0,001	1,25	12,5
0,0001	12,5	125,0

Данные, представленные в табл. 8.3, получены при следующих условиях. Если принять влажность пара перед турбиной 0,2 %, а после ЦВД – 8 %, то концентрация хлоридов в сепарате, т.е. во влаге перед промежуточным пароперегревателем будет равна:

$$C_{\text{сеп}}^{\text{Cl}^-} = C_{\text{в}}^{\text{Cl}^-} \cdot 0,2/8 = C_{\text{в}}^{\text{Cl}^-} / 40, \quad (8.2)$$

т.е. в сепараторе происходит самопромывка пара.

В пароперегревателе происходит не только концентрирование примесей, но и образование твердой фазы. Это относится, прежде всего, к продуктам коррозии конструкционных материалов и кремнекислоте. В связи с тем, что отмытки от этих отложений сложны, необходимо предотвращать их образование. Для этого необходимо снижать концентрацию SiO₂ и продуктов коррозии в паре перед турбиной, т.е. требуется нормировать концентрацию SiO₂ в воде реакторов одноконтурных АЭС и в паре парогенераторов двухконтурных АЭС. Поведение продуктов коррозии железа и SiO₂ с изменением температуры различно.

Кремнекислота и продукты коррозии железа переходят в пар в результате механического уноса с каплями влаги и в результате растворимости:

$$C_{\text{п}} = (\omega + K_{\text{р}})C_{\text{рв}}, \quad (8.3)$$

где $C_{\text{п}}$ и $C_{\text{рв}}$ – концентрация примесей в паре и реакторной воде соответственно; ω – влажность пара; $K_{\text{р}}$ – коэффициент распределения.

Для давления 7,0 МПа, характерном для АЭС с РБМК, $K_{\text{р}}^{\text{SiO}_2} \approx 0,3 \%$; влажность пара после реактора составляет 0,1 – 0,2 %, поэтому суммарный унос SiO_2 составляет $\sim 0,5 \%$ концентрации ее в воде реактора. Следовательно, основное количество SiO_2 переходит в пар за счет растворимости. По мере прохождения пара через ЦВД влажность его увеличивается, поэтому отложения SiO_2 в ЦВД мало вероятны, и они действительно не обнаруживаются.

В СПП происходит сепарация основной массы влаги (ω уменьшается до 1 %), доосушка оставшейся влаги и перегрев пара. В результате сепарации пара происходит его самопромывка от SiO_2 . В процессе доосушки пара в пароперегревателе возможно образование отложений SiO_2 . Наличие отложений в пароперегревателе особенно нежелательно на одноконтурных АЭС, для которых накопление отложений вызывает повышение радиоактивности оборудования.

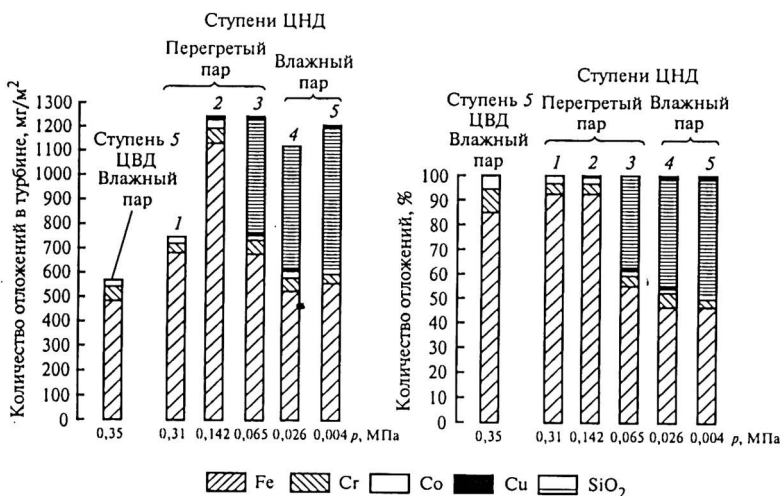


Рис. 8.21. Характеристика отложений на лопатках турбин К-500-65/3000 Ленинградской АЭС после 40 000 ч работы по отдельным компонентам

Продукты коррозии железа обладают отрицательным значением коэффициента растворимости, поэтому в пароперегревателе возможно образование твердой фазы, состоящей из продуктов коррозии железа, не только на поверхности пароперегревателя, но и в потоке пара. Эти частицы могут усиливать эрозионно-коррозионный износ лопаток турбины и отлагаться на их поверхности. Причем, если в области влажного пара происходит частичный смыв отложений, то в области перегретого пара смыв отсутствует, и количество отложений продуктов коррозии железа возрастает (рис. 8.21).

В заключение следует сравнить удельную загрязненность турбин, работающих на насыщенном и перегретом паре. При использовании бескоррекционного водно-химического режима средняя загрязненность ЦНД турбин сверхкритических параметров мощностью 300 МВт за 32 тыс. ч эксплуатации составляет примерно 15 г/м^2 , а ЦНД турбин, работающих на насыщенном паре за 40 тыс. ч $\sim 1 \text{ мг/м}^2$, т.е. в 15 раз меньше. Поэтому можно считать, что специальные химические промывки от отложений турбин, работающих на насыщенном паре, не требуются.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие факторы приводят к образованию отложений кальция и магния на теплопередающих поверхностях оборудования?
2. Что такое соединения с положительным и отрицательным коэффициентом растворимости?
3. Влияет ли анионный состав соединений кальция и магния на растворимость?
4. Какие факторы влияют на скорость образования отложений кальция и магния?
5. Какие факторы влияют на образование отложений продуктов коррозии железа и меди?
6. Как влияет температура на образование отложений продуктов коррозии железа в котлах?
7. Что такое рН изоэлектрической точки?
8. Как влияет тепловая нагрузка на скорость образования отложений продуктов коррозии железа, меди и соединений кальция и магния?

9. Какой фактор оказывает большее влияние на скорость образования отложений продуктов коррозии железа и меди: тепловая нагрузка или концентрация?

10. Чем характеризуется распределение меди в слое отложений?

11. Что влияет на распределение примесей по проточной части паровых турбин, работающих на перегретом паре?

12. Различается ли количественный состав отложений в турбинах, работающих на насыщенном и перегретом паре?

13. Какие процессы протекают в зоне фазового перехода от перегретого к насыщенному пару в проточной части паровых турбин и как они влияют на надёжность работы оборудования?

14. Концентрация Ca^{2+} в турбинном конденсате котла, работающего при давлении 15 МПа, равна $0,4 \text{ мг/дм}^3$, $\text{SO}_4 - 48 \text{ мг/дм}^3$, $\text{CO}_3 - 0,6 \text{ мг/дм}^3$. Какое из соединений будет выпадать в виде твёрдой фазы при температурах 25, 150 и 250 °С и на каком участке пароводяного тракта. Зависимость произведений растворимости от температуры представлена в таблице:

Т °С	ПР $_{\text{CaCO}_3}$	ПР $_{\text{CaSO}_4}$
25	$4,8 \times 10^{-9}$	$2,5 \times 10^{-5}$
150	$8,4 \times 10^{-10}$	$1,7 \times 10^{-7}$
250	$4,2 \times 10^{-11}$	$1,7 \times 10^{-8}$

Ответ: в виде твёрдой фазы будет выпадать CaCO_3 при $t = 250^\circ\text{C}$, т.е. в области ПВД.

15. Турбина мощностью 300 МВт работала 8000 час, через неё было пропущено $10 \cdot 10^6$ т пара, содержащего продукты коррозии железа и меди в концентрации 10 мкг/дм^3 . Будут ли образовываться отложения продуктов коррозии железа в промпароперегревателе и в каком количестве, если температура пара на входе в промпароперегреватель равна 300 °С, а на выходе 400 °С? Растворимость продуктов коррозии железа при этих температурах равна соответственно 10 и 6 мкг/дм³. Будут ли образовываться отложения меди в промпароперегревателе?

Ответ: 40 кг.

Рассчитать рН жидких пленок на поверхности турбинных лопаток, образующихся при температуре 150 °С при следующих условиях: энергоблок работает при аммиачном водно-химическом

режиме, $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_p(\text{NH}_4\text{OH}) = 14,45$, рН пара равен 9; в паре содержится:

а) уксусная кислота в концентрации 10 мкг/дм^3 , степень концентрирования CH_3COOH в жидкой пленке равна 180, $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,7 \cdot 10^{-5}$;

б) муравьиная кислота в концентрации 10 мкг/дм^3 , степень концентрирования HCOOH в жидкой пленке равна 92, $K_d(\text{HCOOH}) = 1,7 \cdot 10^{-4}$

Ответ: а) рН = 4,65; б) рН = 4,24.

Список использованной литературы

1. Лапшин, М.И. Ионные равновесия в растворах / М.И. Лапшин. – М.: МЭИ, 1982.

2. The ASME Handbook on Water Technology for Thermal Power Systems/ Editor-in chief P.Cohen // ASME. New York, 1989.

3. Беляков, И.И. Образование отложений магнетита в экранах котла ТГМ-114 и опыт их удаления / И.И. Беляков, Л.Ю. Красикова, А.Ф. Белоконова // Теплоэнергетика. – 1974. – №2. – С. 49–53.

4. Мартынова, О.И. Исследование влияния температуры на электрофоретическую подвижность частиц продуктов коррозии / О.И. Мартынова, А.А. Громогласов, А.Ю. Михайлов и др. // Теплоэнергетика. – 1977. – № 2. – С.70–73.

5. Pokock, F.J. The Solubility of Copper and its Oxides in Supercritical Steam / F.J. Pokock, I.W. Stewart // Power Plant Chemistry. – Sept. – 2005. – P. 517–531.

6. Povarov, O.A. Turbine Steam / O.A. Povarov, T.I. Petrova // Chemistry and Corrosion. EPRI, TR – 108185, 1997.

7. Петров, А.Ю. Влияние водно-химических режимов на загрязнение первичного конденсата коррозионно-активными примесями в зоне фазового перехода паровых турбин: автореф. ... дисс. канд. техн. наук. – М.: МЭИ, 1997.

8. Bursik, L. Once-through Boiler as an Autoclave for Testing an Organic Cycle Treatment Chemical / L. Bursik // PowerPlant Chemistry. – 2002. – 4(2). – P. 81–85.

Глава 9. ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ТЭС С ПРЯМОТОЧНЫМИ КОТЛАМИ

9.1. Общие положения

Прямоточные котлы работают при докритических, сверхкритических и ультрасверхкритических давлениях. На рисунке 9.1 приведена принципиальная схема ТЭС с прямоточным котлом сверхкритического давления.

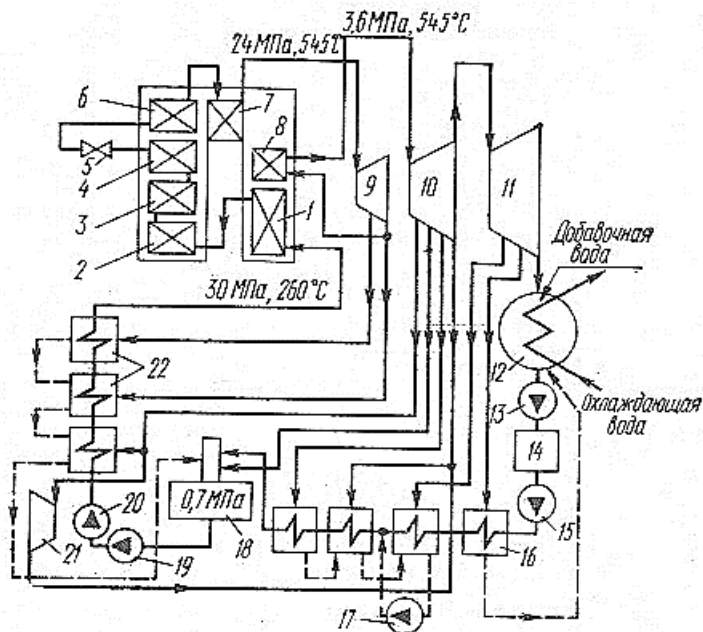


Рис. 9.1. Принципиальная схема ТЭС
с прямоточным котлом сверхкритического давления

Прямоточные котлы не имеют продувки, поэтому все примеси, поступающие с питательной водой или переходящие в теплоноситель в результате коррозии самого котла, либо отлагаются на поверхностях нагрева котла, либо уносятся с паром в турбину. В связи с этим прямоточные котлы должны работать на питательной воде с минимальной концентрацией примесей, которые могут отлагаться в котле и в турбине. Растворимость многих соединений

на выходе из котлов высокого и сверхкритического давления достаточно велика. Поэтому концентрация таких соединений, если их начальное содержание не выше допустимого для турбины, не достигает растворимости в котле, и они не будут в нем отлагаться. К таким соединениям относятся кремнекислота и хлорид натрия, которые проходят через котел транзитом. Допустимая концентрация этих соединений в питательной воде прямоточных котлов определяется только требованиями надежности работы турбины.

Однако другие соединения, особенно соли жесткости и продукты коррозии конструкционных материалов могут частично отлагаться в котле в той области, где их растворимость при соответствующем давлении меньше, чем концентрация данного соединения на входе в котел. В этом случае допустимая концентрация данного соединения в питательной воде определяется допустимой скоростью образования отложений в котле на единицу массы рабочего тела ($\Delta C_{отл}$)_{доп}:

$$C_{пв (доп)} = C_p + (\Delta C_{отл})_{доп}, \quad (9.1)$$

где $C_{пв (доп)}$ – допустимая концентрация в питательной воде; C_p – растворимость при данном давлении.

С учетом вышеизложенных положений разработаны нормы качества воды и пара для прямоточных котлов применительно к используемым водно-химическим режимам (табл. 9.1–9.3) [1].

В настоящее время для прямоточных котлов используются следующие водно-химические режимы:

- гидразинно-аммиачный при $pH = 9,1 \pm 0,1$ и $pH = 9,5 - 9,6$;
- гидразинный;
- окислительный.

Таблица 9.1

**Нормируемые показатели качества
перегретого пара прямоточных котлов**

Концентрация соединений натрия, мкг/дм ³	≤ 5
Концентрация кремнекислоты, мкг/дм ³	≤ 15
Удельная электропроводность, мкСм/см	≤ 0,3
pH	≥ 7,5*

* – При нейтрально-кислородном водно-химическом режиме допускается $pH \geq 6,5$.

Таблица 9.2

**Нормируемые показатели качества питательной воды
прямоточных котлов**

Общая жесткость, мкг-экв/дм ³	≤ 0,2
Концентрация соединений натрия, мкг/дм ³	≤ 5
Концентрация кремнекислоты, мкг/дм ³	≤ 15
Концентрация соединений железа, мкг/дм ³	≤ 10
Концентрация растворенного кислорода при кислородных режимах, мкг/дм ³	100 – 400
Удельная электропроводность, мкСм/см	≤ 0,3
Концентрация соединений меди в воде перед деаэратором, мкг/дм ³	≤ 5*
Концентрация растворенного кислорода в воде после деаэраторов, мкг/дм ³	≤ 10
pH:	
гидразинно-аммиачный режим	9,1 ± 0,1
гидразинный режим	7,7 ± 0,2
кислородно-аммиачный режим	8,0 ± 0,5
нейтрально-кислородный режим	7,0 ± 0,5
Концентрация гидразина, мкг/дм ³ :	
гидразинно-аммиачный режим	20 – 60
гидразинный режим	80 – 100
при пусках и остановах	до 3000
Концентрация нефтепродуктов (до конденсатоочистки), мг/дм ³	≤ 0,1

* – При установке в конденсатно-питательном тракте всех теплообменников с трубками из нержавеющей стали или других коррозионно-стойких материалов – не более 2 мкг/дм³.

Таблица 9.3

**Нормируемые показатели качества воды
для подпитки прямоточных котлов**

Общая жесткость, мкг-экв/дм ³	≤ 0,2
Концентрация натрия, мкг/дм ³	≤ 15
Концентрация кремнекислоты, мкг/дм ³	≤ 20
Удельная электропроводность, мкСм/см	≤ 0,5

Установлены нормы качества конденсата после конденсатора: жёсткость не должна превышать 0,5 мкг-экв/дм³, концентрация кислорода должна быть меньше 20 мкг/дм³, удельная электропроводность должна быть ниже 0,5 мкСм/см.

9.2. Гидразинно-аммиачный водно-химический режим

Гидразинно-аммиачный водно-химический режим используется в двух модификациях: при $\text{pH} = 9,1 \pm 0,1$ (слабощелочной) и при $\text{pH} = 9,5 \div 9,6$ (сильнощелочной). В России на большинстве ТЭС применяется слабощелочной водно-химический режим, на зарубежных ТЭС – сильно- и слабощелочной.

На рисунке 3.3 (глава 3) приведена зависимость, показывающая, что с повышением pH питательной воды концентрация железа в ней снижается: при $\text{pH} = 9,1 \pm 0,1$ содержание железа в воде значительно выше, чем при $\text{pH} = 9,5 \div 9,6$. Из этих данных следует, что слабощелочной гидразинно-аммиачный водно-химический режим не является оптимальным.

При гидразинно-аммиачном водно-химическом режиме в питательную воду после деаэрата дозируется гидразин и аммиак: гидразин вводится для удаления оставшегося в питательной воде после деаэрата кислорода, а аммиак – для достижения нормируемого значения pH с целью снижения скорости коррозии сталей. На рисунке 9.2 приведена схема ввода реагентов при гидразинно-аммиачном водно-химическом режиме.

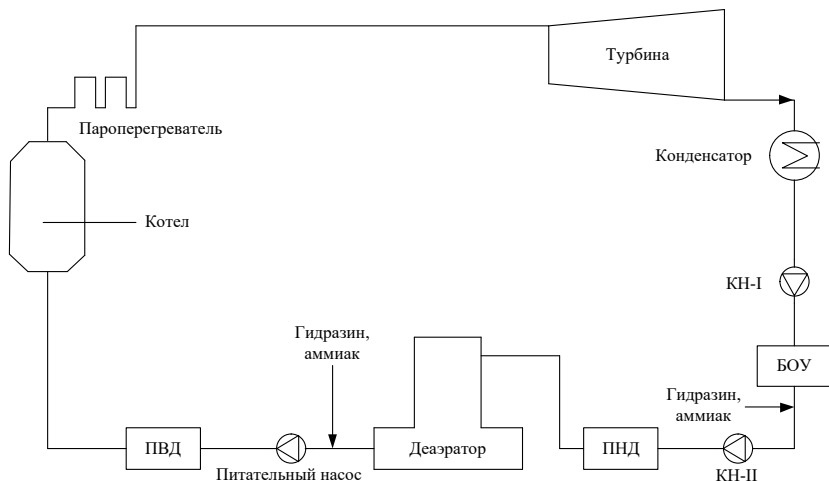


Рис. 9.2. Схема организации гидразинно-аммиачного водно-химического режима

Для обеспечения качества питательной воды в соответствии с нормами ПТЭ [1] восполнение потерь в пароводяном тракте производится только обессоленной водой, которая обычно подается в конденсатор. Нормируемые показатели качества добавочной воды приведены в табл. 9.3. Кроме того, производится очистка турбинного конденсата на фильтрах *блочной обессоливающей установки* (БОУ). Блочная обессоливающая установка состоит из *механических фильтров* и *фильтров смешанного действия* (ФСД), загруженных сильноосновным анионитом в ОН-форме и сильнокислотным катионитом в Н-форме. Следует отметить, что при очистке всего потока конденсата турбины соблюдение норм качества питательной воды по жесткости достигается легко. Наиболее сложно обстоит дело с обеспечением норм качества по железу и меди. Концентрация меди в питательной воде прямоточных котлов сверхкритических параметров не должна превышать 5 мкг/дм^3 , однако для предотвращения образования отложений в турбинах ее концентрация в паре должна быть ниже 1 мкг/дм^3 (см. главу 8). Это практически невозможно обеспечить даже при 100 % очистке турбинного конденсата. Одним из путей снижения концентрации меди в питательной воде является замена медьсодержащих сплавов в подогревателях низкого давления на стальные.

Проблема образования отложений продуктов коррозии железа в прямоточных котлах является комплексной: необходимо ограничить концентрацию железа в питательной воде и снизить поступление продуктов коррозии железа в воду и пар, образующихся в результате коррозии самого котла. Это можно сделать повышением рН до 9,5–9,6, но при этом резко увеличится концентрация меди в воде при наличии в тракте ТЭС латуни.

Переход к работе при повышенном рН отрицательно скажется на работе конденсатоочистки, если катионит работает в Н-форме: резко снизится фильтроцикл, увеличится расход кислоты на регенерацию и количество сточных вод. При переходе к высокощелочному режиму желательнее, чтобы катионит работал NH_4 -форме. В этом случае уменьшится расход аммиака, дозируемого в воду для обеспечения необходимого рН.

Многолетний опыт эксплуатации энергоблоков сверхкритического давления при гидразинно-аммиачном водно-химическом режиме свидетельствует о невысокой надежности этого режима.

Особенно это проявилось при работе на газе и мазуте при высоких тепловых нагрузках нижней радиационной части (НРЧ) котла, когда температура металла значительно выше ее допустимых значений. Одна из причин перегрева металла – интенсивное образование пористых и малотеплопроводных отложений продуктов коррозии железа в области НРЧ. Как правило, отложения продуктов коррозии железа состоят из двух слоев – внутреннего и внешнего; каждый из этих слоев состоит из магнетита (Fe_3O_4). С увеличением продолжительности эксплуатации котлов пористость отложений как внутреннего, так и внешнего слоев увеличивается (рис. 9.3).

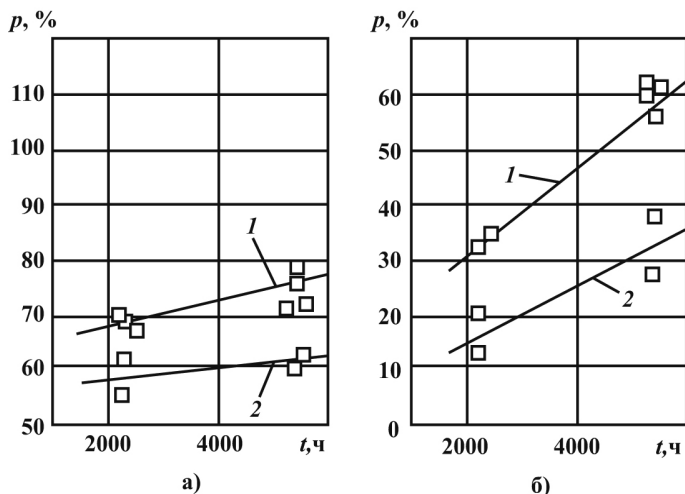


Рис. 9.3. Влияние межпромывочного периода на пористость отложений при рН 9.1:

а – внешний слой; б – внутренний слой; 1 – $q = 400 \text{ кВт/м}^2$, 2 – $q_{\text{норм}}$

Анализ изменения концентрации железа по конденсатно-питательному тракту (рис. 9.4, 9.5) позволяет предположить следующий механизм образования отложений продуктов коррозии железа на теплопередающих поверхностях котлов. В результате коррозии конденсатно-питательного тракта вода обогащается гидроокисью железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$. При поступлении воды в область высоких температур ($> 200 \text{ }^\circ\text{C}$) повышается скорость термического разложения $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и происходит образование твердой фазы Fe_3O_4 [2]. Этот процесс происходит в первую очередь на обогреваемой поверхности и интенсифицируется с повышением тепло-

вой нагрузки. Образующиеся частицы магнетита, который из всех оксидов железа является основным источником отложений, поступают с питательной водой в котел и осаждаются на его поверхностях нагрева.

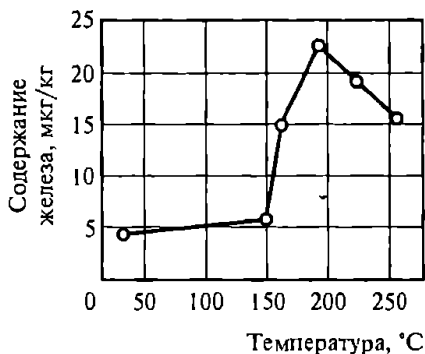


Рис. 9.4.Изменение концентрации оксидов железа по конденсатно-питательному тракту



Рис. 9.5. Изменение концентрации оксидов железа по тракту котла сверхкритического давления при гидразинно-аммиачном водно-химическом режиме

Для расчета количества аммиака, необходимого для создания заданного рН питательной воды, может быть использовано следующее уравнение:

$$C_N = \Phi(Q_{сф} + \Delta), \quad (9.2)$$

где C_N – концентрация аммиака, моль/дм³;

$$\Phi = 1 + \frac{K_N}{C_{H^+}}, \quad (9.3)$$

в котором K_N – константа диссоциации аммиака; C_{H^+} – концентрация ионов водорода, моль/дм³; Q_C – суммарная концентрация углекислоты, моль/дм³; φ – функция, связанная со свойствами углекислоты, которая может быть представлена в следующем виде:

$$\varphi = \frac{C_{H^+} K_1 + 2K_1 K_2}{C_{H^+}^2 + C_{H^+} K_1 + K_1 K_2}, \quad (9.4)$$

где k_1 и k_2 – константы диссоциации углекислоты по первой и второй ступеням соответственно;

$$\Delta = \frac{K_w}{C_{H^+}}, \quad (9.5)$$

где K_w – ионное произведение воды.

Численные значения функций Φ и Δ приведены в табл. 9.4 и на рис. 9.6 и 9.7.

Таблица 9.4

Функция Φ и Δ для аммиака и морфолина при различных значениях рН

$t, ^\circ\text{C}$	K_w	K_N	Значения Φ и Δ при рН, равном						
			0,7	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
Аммиак									
25	При- мерно 10^{-14}	$6,1 \times 10^{-10}$	1,0 ($1,0 \times 10^{-9}$)	1,02 ($2,88 \times 10^{-7}$)	1,06 ($1,00 \times 10^{-6}$)	1,19 ($3,20 \times 10^{-6}$)	1,61 ($1,01 \times 10^{-5}$)	2,93 ($3,2 \times 10^{-5}$)	7,1 ($1,01 \times 10^{-4}$)
50	$5,47 \times 10^{-4}$	$3,04 \times 10^{-9}$	1,03 ($4,47 \times 10^{-4}$)	1,096 ($1,7 \times 10^{-7}$)	1,304 ($5,46 \times 10^{-6}$)	1,96 ($1,73 \times 10^{-5}$)	4,04 ($5,47 \times 10^{-5}$)	10,60 ($1,73 \times 10^{-4}$)	31,4 ($5,47 \times 10^{-4}$)
100	57×10^{-14}	$4,04 \times 10^{-19}$	1,404 ($5,6 \times 10^{-6}$)	2,275 ($1,798 \times 10^{-5}$)	5,04 ($5,7 \times 10^{-5}$)	13,75 ($1,802 \times 10^{-4}$)	41,4 ($5,7 \times 10^{-4}$)	128,5 ($1,802 \times 10^{-3}$)	405,0 ($5,7 \times 10^{-3}$)
150	220×10^{-14}	$2,92 \times 10^{-7}$	3,92 ($2,19 \times 10^{-5}$)	10,235 ($6,95 \times 10^{-5}$)	30,20 ($2,2 \times 10^{-4}$)	93,35 ($6,95 \times 10^{-4}$)	293,0 ($2,2 \times 10^{-3}$)	924,5 ($6,95 \times 10^{-3}$)	2921,0 ($2,2 \times 10^{-2}$)
200	420×10^{-14}	$1,39 \times 10^{-6}$	14,9 ($4,19 \times 10^{-5}$)	45,0 ($1,33 \times 10^{-4}$)	140,0 ($4,2 \times 10^{-4}$)	441,0 ($1,33 \times 10^{-3}$)	1391,0 ($4,2 \times 10^{-3}$)	4401 ($1,33 \times 10^{-2}$)	13901 ($4,2 \times 10^{-2}$)
Морфолин									
25	Примерно 10^{-4}	Примерно 10^{-8}	1,1 ($1,0 \times 10^{-9}$)	1,3 ($2,88 \times 10^{-7}$)	2 ($1,0 \times 10^{-6}$)	4 ($3,2 \times 10^{-6}$)	11 ($1,01 \times 10^{-5}$)	31 ($3,2 \times 10^{-5}$)	101 ($1,01 \times 10^{-4}$)

Примечание: Значение Δ даны в скобках

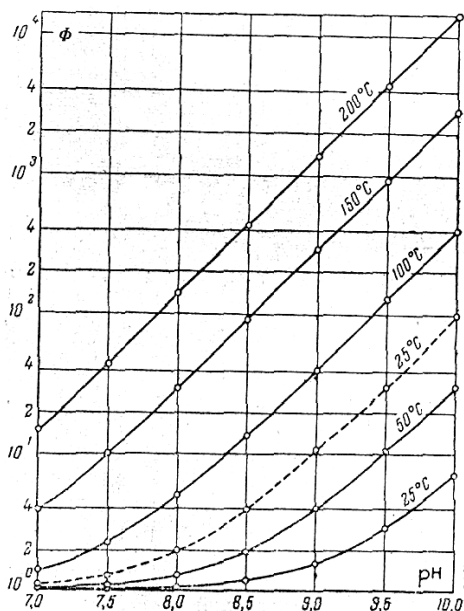


Рис. 9.6. Значение функции Φ аммиака и морфолина при различных значениях pH.
Сплошная линия – аммиак,
пунктирная – морфолин

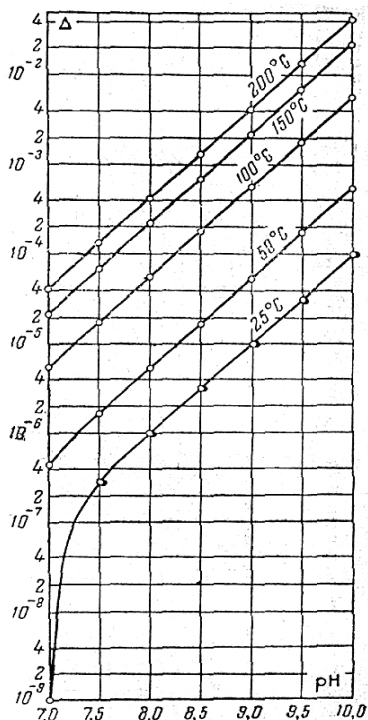


Рис. 9.7. Функция Δ для аммиака при различных pH

При определении требуемых количеств аммиака для доведения pH до заданного значения при известной концентрации Q_C соответствующие значения Φ , Δ и φ подставляются в уравнение (9.2). Так, для доведения pH до 9 требуется аммиака:

$$C_{NH_3} = 1,61(1,05Q_C + 1,01 \cdot 10^{-5}) \text{ моль/дм}^3.$$

Если углекислота в воде отсутствует, уравнение (9.2) упрощается и принимает вид:

$$C_N = \varphi \Delta. \quad (9.6)$$

Одной из разновидностей гидразинно-аммиачного водно-химического режима является гидразинный, внесенный в ПТЭ [1]. В этом случае для коррекции водно-химического режима используется только гидразин, концентрация которого в питательной воде поддерживается равной 80–100 мкг/дм³ (табл. 9.2). Дозирование гидразина производится на всас конденсатных насосов 2-й ступени. При гидразинном водно-химическом режиме происходит восстановление оксидов железа, содержащихся в воде, до оксидов низшей валентности и до металлического железа. В связи с этим, концентрация Fe₃O₄ в воде снижается и уменьшается количество отложений на теплопередающих поверхностях, что было подтверждено опытом эксплуатации. При гидразинном водно-химическом режиме создаются благоприятные условия для эксплуатации подогревателей низкого давления, изготовленных из медьсодержащих сплавов. Этот режим не нашел широкого применения из-за канцерогенных свойств гидразина.

9.3. Окислительные водно-химические режимы

К окислительным водно-химическим режимам относятся *нейтрально-кислородный* и *кислородно-аммиачный*. При нейтрально-кислородном водно-химическом режиме в конденсатно-питательный тракт дозируется только кислород; при кислородно-аммиачном – кислород и аммиак для создания в питательной воде $pH = 8,0 \pm 0,5$. Впервые нейтрально-кислородный водно-химический режим был применен в ФРГ в 1978 г., в дальнейшем окислительные режимы нашли широкое распространение на ТЭС с прямоточными котлами. В настоящее время в России практически на всех ТЭС с блоками СКД используются окислительные водно-химические режимы. В основе этих режимов лежит создание условий, при которых на поверхности металла образуется защитная пленка, состоящая из магнетита.

При окислительных режимах необходимо иметь питательную воду высокого качества (удельная электропроводность должна быть ниже 0,30 мкСм/см)

Это связано с тем, что при наличии примесей кислород выступает в качестве деполяризатора и скорость коррозии возрастает (рис. 9.8).

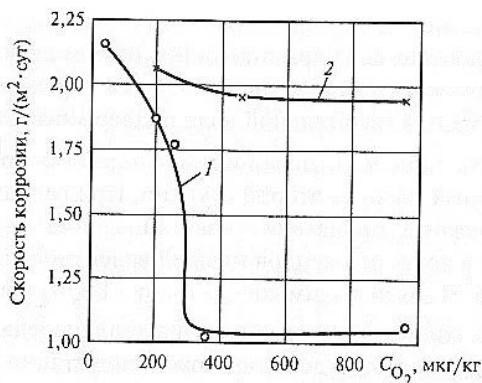


Рис. 9.8. Влияние концентрации кислорода при разном качестве исходной воды на скорость коррозии углеродистой стали в кипящей воде при температуре 285°C

- 1 – удельная электропроводность меньше 0,15 мкСм/см;
 2 – удельная электропроводность 0,93-0,96 мкСм/см

При окислительных водно-химических режимах при дозировании в воду кислорода продукты коррозии конденсатно-питательного тракта находятся преимущественно в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При нагревании рабочей среды происходит термическое разложение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с образованием Fe_2O_3 и частично FeOH . При эксплуатации энергоблоков СКД на нейтрально-кислородном водно-химическом режиме установлено, что определяющей формой соединений железа в питательной воде перед котлом является гидроксид железа, а в среде после НРЧ – $\text{FeO}(\text{OH})$. Анализ образцов труб котла, эксплуатировавшегося при нейтрально-кислородном водно-химическом режиме показал, что отложения состояли из двух слоев – внутреннего и наружного. Внутренний слой отложений имел два подслоя; наружный слой отложений состоял из смеси Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}$. Иногда в отложениях присутствовал оксид FeO . Верхняя часть внутреннего слоя преимущественно содержит Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}$ и затем Fe_2O_3 . Внутренний слой содержит вязкий подслой, непосредственно примыкающий к металлу и состоящий в основном из FeO .

В противоположность магнетиту, Fe_2O_3 не образует прикипающих к поверхности металла отложений, поэтому при нейтрально-кислородном и аммиачно-кислородном водно-химических режимах количество отложений меньше, чем при гидразинно-аммиачном. На некоторых ТЭС в качестве окислителя использовалась перекись

водорода. В связи с тем, что кислород интенсифицирует коррозию латуней, при переходе к окислительным водно-химическим режимам латунные подогреватели должны быть заменены на аустенитные. Для защиты конденсатного тракта от коррозии при окислительных режимах кислород дозируется на всас конденсатных насосов после БОУ. Но в случае присосов воздуха в воду может поступать углекислота, которая удаляется в деаэраторе. В связи с тем, что кислород является летучим соединением, он также будет удаляться в деаэраторе. Поэтому для защиты от коррозии питательного тракта и тракта котла кислород вводят также в питательную воду после деаэратора. Для того, чтобы нейтрализовать действие углекислоты на ТЭС во всас конденсатных насосов после БОУ дозируется аммиак. Этот режим и называется кислородно-аммиачным.

Опыт эксплуатации энергоблоков показал, что при окислительных водно-химических режимах снижается скорость коррозии сталей, уменьшается количество отложений в котле, особенно в НРЧ, увеличиваются фильтроциклы фильтров БОУ. На рисунке 9.9 показано изменение концентрации железа после экономайзера при переходе от гидразинно-аммиачного к окислительному водно-химическому режиму.

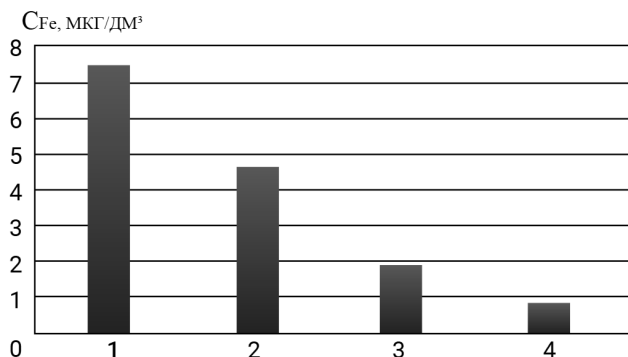


Рис. 9.9. Изменение концентрации железа в воде после экономайзера при переходе от гидразинно-аммиачного к окислительному водно-химическому режиму:

- 1 – гидразинно-аммиачный режим (катионитные фильтры БОУ в Н-форме);
- 2 – гидразинно-аммиачный режим (катионитные фильтры БОУ в NH₄-форме);
- 3 – аммиачный режим (катионитные фильтры БОУ в NH₄-форме);
- 4 – кислородный режим (катионитные фильтры БОУ в NH₄-форме)

В таблице 9.5 приведены данные по количеству отложений в НРЧ для различных водно-химических режимов.

Таблица 9.5

Количество отложений в НРЧ для различных водно-химических режимов

Параметр	Водно-химический режим		
	нейтральные с дозированием		
	гидразинно-аммиачный	кислорода	перекиси водорода
Продолжительность работы котла до вырезки образцов труб НРЧ, ч	7490	9530	10670
Количество отложений, г/м ²	250	90	58
Скорость образования отложений, мг/(м ² ·ч)	33,4	9,45	5,43
Термическое сопротивление оксидной пленки, к/Вт	45·10 ⁻⁵	19,2·10 ⁻⁵	5,5·10 ⁻⁵

Из приведенных в табл. 9.5 данных следует, что количество отложений продуктов коррозии и скорость их образования при окислительных водно-химических режимах в 3–4 раза меньше, чем при гидразинно-аммиачном.

Данные, приведенные в табл. 9.6, показывают, что при переходе к окислительному водно-химическому режиму продолжительность фильтроцикла фильтров БОУ возрастает примерно в 6 раз. Это приводит к тому, что уменьшается количество реагентов для регенерации фильтров БОУ и резко (в 4,5–6 раз) сокращается количество сточных вод.

Таблица 9.6

Сопоставление фильтроциклов БОУ для разных водно-химических режимов на Костромской ГРЭС

Номер энергоблока	Водно-химический режим	Объем очищенного конденсата за фильтроцикл, м ³
5	гидразинно-аммиачный	71658
	кислородный	410012
7	гидразинно-аммиачный	80328
	перекись-водородный	490687

При окислительных водно-химических режимах особое внимание необходимо уделить концентрации органических примесей в питательной воде. Это связано с тем, что в присутствии кислорода интенсифицируется разложение органических соединений, особенно в области высоких температур, что может привести к повышению скорости коррозии.

В 2015 году Международной ассоциацией по свойствам воды и водяного пара (IAPWS) были приняты нормы по качеству воды и пара для тепловых электростанций различных типов [3,4].

В таблице 9.7 приведены нормы качества воды и пара на тепловых электростанциях с прямоточными котлами, из которых следует, что требования к качеству воды и пара более жесткие, чем в России. Кроме того, в добавочной воде предлагается нормировать концентрацию хлоридов, сульфатов и общего органического углерода.

Таблица 9.7

Нормы качества воды и пара IAPWS для аммиачного и кислородно-аммиачного водно-химических режимов на ТЭС с прямоточными котлами до- и сверхкритического давления, в которых используются только стали (в качестве охлаждающей воды не используется морская или солоноватая вода; используется конденсатоочистка)

Показатель	Единица измерения	Значение	
		АВР	КАВР
Конденсат после КЭН			
Удельная электропроводность после Н-катионитного фильтра	мкСм/см	< 0,3	< 0,3
Концентрация растворенного кислорода	мкг/дм ³	< 10	< 10
Концентрация соединенный натрия	мкг/дм ³	< 3	< 3
Конденсат после БОУ			
Удельная электропроводность после Н-катионитного фильтра	мкСм/см	< 0,2	< 0,15

Окончание табл. 9.7

Показатель	Единица измерения	Значение	
		АВР	КАВР
Питательная вода на входе в экономайзер			
Удельная электропроводность	мкСм/см	в соответствии с рН	в соответствии с рН
Удельная электропроводность после Н-катионитного фильтра	мкСм/см	< 0,2	< 0,15
рН		9,2 – 9,8	8,0 – 9,8
Концентрация растворенного кислорода	мкг/дм ³	< 10	30 – 150
Пар на выходе из котла и перегретый пар			
Удельная электропроводность после Н-катионитного фильтра	мкСм/см	< 0,2	< 0,15
Концентрация соединений натрия	мкг/дм ³	< 2	< 2
Добавочная вода			
Удельная электропроводность	мкСм/см	< 0,1	< 0,1
Удельная электропроводность после Н-катионитного фильтра	мкСм/см	< 0,1	< 0,1
Концентрация кремниевой кислоты	мкг/дм ³	< 10	< 10

Примечание: АВР – аммиачный водно-химический режим
КАВР – кислородно-аммиачный водно-химический режим

При разработке норм качества воды и пара предполагалось, что качество добавочной воды должно удовлетворять следующим требованиям: концентрации натрия, хлоридов и сульфатов должны быть ниже 3 мкг/дм³, общий органический углерод не должен превышать 300 мкг/дм³.

9.4. Водно-химические режимы на ТЭС ультрасверхкритических параметров

В настоящее время в связи с увеличением потребления электроэнергии в различных странах мира проводятся работы по повышению эффективности выработки электроэнергии на ТЭС, в частности, работающих на угле.

Хорошо известно, что при использовании угля в качестве топлива на тепловых электростанциях встаёт вопрос о снижении эмиссии CO_2 , NO_x и SO_2 в окружающую среду. По данным [5] эмиссии SO_2 и NO_x могут достичь 40 Мт и 35 Мт соответственно, превышая их пределы 16 и 19 Мт соответственно. Удаление CO_2 до его сжигания или из дымовых газов увеличивает затраты на выработку электроэнергии. Повышение эффективности работы ТЭС не только уменьшает затраты на топливо, но и уменьшает выбросы в атмосферу указанных выше газов. Например, повышение эффективности работы ТЭС с турбиной мощностью 800 МВт на 1% может привести к снижению количества выбрасываемого в атмосферу CO_2 примерно на 1 миллион тонн [6].

Одним из способов повышения эффективности работы тепловых электростанций является повышение параметров пара (температура, давление), поступающего на турбину. В таблице 9.8 приведено сравнение коэффициентов полезного действия и удельного расхода угля для ТЭС с различными параметрами пара [5].

Таблица 9.8

Коэффициенты полезного действия и удельный расход топлива для ТЭС различных параметров

Тип ТЭС	СКП	УСКП	УСКП	УСКП
P, МПа	24,1	31,0	31,0	34,5
T, °C	538/566	566/566/566	593/593/593	649/593/593
КПД, %	40,94	42,8	43,1–43,4	43,7 – 44,0
Удельный расход угля, г/кВт·ч	300	287	284–285	279 – 291

Из данных табл. 9.8 следует, что при переходе к ультрасверхкритическим параметрам (УСКП) эффективность работы ТЭС повышается.

В настоящее время ТЭС ультрасверхкритических параметров эксплуатируются в различных странах мира. Так, в Дании в 2001 году была пущена в эксплуатацию ТЭС с давлением 300 бар и температурой пара 582/600°C, в Японии в настоящее время работают 6 ТЭС, которые начали эксплуатироваться в 2001 году: три при температуре пара 600/600°C и давлении 241-250 бар и три при температуре пара 600/610°C и давлении 241–250 бар. В Китае строятся или введены в эксплуатацию 16 электростанций ультрасверхкритических параметров [7].

При переходе к ультрасверхкритическим параметрам встаёт вопрос о том, какие конструкционные материалы могут быть использованы в паро-водяном тракте ТЭС.

Для работы ТЭС с УСКП на угле необходимо использовать материалы, которые обладали бы минимальной ползучестью, скоростью окисления, коррозии со стороны топочных газов и со стороны воды и пара и растрескивания при температурах до 760°C и давлениях до 35МПа. Эти материалы должны быть технологичными при изготовлении оборудования и при проведении сварочных работ. Работы по разработке новых конструкционных материалов в последние десятилетия активно проводятся в Японии, США и странах Европы [8].

Применение новых разработанных ферритных сплавов позволяет повысить температуру пара до 620°C. Ферритные стали более предпочтительны из-за их более низкого коэффициента термического расширения и более высокой теплопроводности по сравнению с аустенитными сталями. Поэтому в течение последних десятилетий усилия были сконцентрированы на создании высокопрочных ферритных сталей, которые могут быть использованы вместо аустенитных сталей при температурах до 620°C, быть технологичными при изготовлении оборудования, в частности, при проведении сварки, и стойкими к разрушениям.

При более высоких температурах пара требуются сплавы на основе никеля, которые могут выдерживать температуры более

700°C. К этим сплавам относится модифицированная версия сплава инконель 617, а также новый сплав инконель 740, которые могут работать при температурах 700°C и давлении до 340бар.

Для среды с высокими коррозионными свойствами необходимо использовать высокопрочные сплавы такие, как IN671 (51,5%Ni, 48%Cr) или IN72, содержащие 44–45%Cr (содержащей 44% Cr).

Одной из проблем является коррозия котельных экранных труб со стороны топки, особенно при сжигании углей с высоким NOx. Было установлено, что в этом случае необходимо применять стали с содержанием хрома не ниже 20% [6, 8].

В воде при высоких температурах стали подвержены не только общей коррозии, но и другим видам коррозионных повреждений, в частности, коррозионному растрескиванию под напряжением и питтинговой коррозии. Поэтому, при выборе конструкционных материалов, работающих при сверхвысоких температурах и давлениях, необходимо учитывать все виды коррозионных повреждений. Сравнение коррозионных повреждений для различных типов сталей в воде показывает следующее: ферритно-мартенситные стали имеют самую высокую общую скорость коррозии, но минимально подвержены коррозионному растрескиванию под напряжением; общая скорость коррозии аустенитных нержавеющей сталей намного меньше, чем ферритно-мартенситных, но они в большей степени подвержены коррозионному растрескиванию под напряжением, и этот вид коррозии усиливается при повышении температуры. Сплавы на основе никеля обладают лучшими коррозионными свойствами по сравнению с ферритно-мартенситными, аустенитными нержавеющей сталями, но они подвержены коррозионному растрескиванию под напряжением и питтинговой коррозии.

В ряде стран (США, страны Европейского союза, Индия, Китай, Япония) имеются специальные программы по разработке конструкционных материалов на основе никелевых сплавов, которые считаются наиболее перспективными для изготовления оборудования для ТЭС ультрасверхкритических параметров [9,10].

В таблице 1.2 (глава 1) приведён перечень сплавов, которые рекомендуются для изготовления оборудования на ТЭС ультрасверхкритических параметров.

Исходя из литературных данных можно сделать вывод, что в настоящее время нет единого мнения о том, какие конструкционные материалы наиболее подходят для изготовления того или иного вида оборудования для тепловых электростанций, работающих при ультрасверхкритических параметрах. Прежде всего это связано с отсутствием данных, полученных в результате проведения долгосрочных экспериментов (в течение 3000 тыс. часов и более), особенно при переменных режимах работы. Поэтому для выбора конструкционных материалов необходимо проведение специальных исследований.

В связи с тем, что при переходе к ультра-сверхкритическим параметрам изменяются не только конструкционные материалы, но и свойства теплоносителя (воды и водяного пара), встаёт вопрос о качестве воды и пара, при которых скорость коррозии конструкционных материалов и образования отложений в пароводяном тракте ТЭС с УСКП были бы сведены к минимуму. Известно, что поведение конструкционных материалов, контактирующих с водой и паром, зависит от температуры и давления, изменение которых влияет на защитные свойства оксидных плёнок, образующихся на поверхности конструкционных материалов. Результаты многочисленных исследований и опыт эксплуатации показывает, что на состав, структуру и толщину оксидных плёнок влияют состав и концентрация примесей, содержащихся в воде и паре и тип водно-химического режим. Поэтому для ТЭС с ультрасверхкритическими параметрами необходимо не только выбрать конструкционные материалы, но и определить качество питательной воды и пара и выбрать корректирующие реагенты, способные снизить скорость коррозии и образование отложений в паро-водяном тракте энергоблоков.

В настоящее время на ТЭС сверхкритических параметров применяются три типа водно-химических режимов, а именно: гидразинно-аммиачный, аммиачный и кислородно-аммиачный, для которых разработаны нормы во многих странах мира [3, 11].

Выбор водно-химического режима при одних и тех же рабочих параметрах определяется используемыми в пароводяном тракте конструкционными материалами. При каждом из этих водно-химических режимах на поверхности конструкционных материалов образуется защитная плёнка, снижающая интенсивность протекания коррозионных процессов. Многочисленные данные,

полученные на ТЭС, показывают, что на тех ТЭС, на которых не используются медьсодержащие сплавы, предпочтительнее применять кислородно-аммиачный водно-химический режим с дозированием в питательную воду кислорода и аммиака [12, 13].

В таблице 9.9 приведены результаты эксплуатации 2-х ТЭС УСКП мощностью 1000 МВт в течение 3-х лет в Китае [13, 14]. На одной из ТЭС (ТЭС Huaneng Halmen) в начале эксплуатации применялся аммиачный водно-химический режим с рН питательной воды 9,2–9,6, концентрация кислорода была равна примерно 5 мкг/дм³.

Таблица 9.9

**Скорость образования отложений на поверхности труб
в котле при аммиачном и кислородно-аммиачном
водно-химическом режимах**

Объект	Водно-химический режим	Место вырезки образцов	Удельное количество отложений г/м ²	Скорость образования отложений г/м ² год	
ТЭС 2	AVT(O) (продолжительность работы 5 мес.) +OT(продолжительность работы 35 мес.)	Экономайзер	70	21	
		Экранные трубы	Огневая сторона	86	26
			Тыльная сторона	80	24
ТЭС А	AVT(O) (продолжительность работы 38 мес.)	Экономайзер	100	32	
		Экранные трубы	Огневая сторона	270	85
			Тыльная сторона	158	50

Примерно через полгода после начала эксплуатации на ТЭС был введён кислородный водно-химический режим с дозированием аммиака: рН питательной воды поддерживался на уровне 8,5–8,8, концентрация кислорода составляла 30–50 мкг/дм³. Было установлено, что при переходе к кислородному водно-химическому режиму скорость образования отложений в котле снизилась; в частности, в экономайзерных трубах она была равна 21 г/м²год. Для срав-

нения, на другой ТЭС таких же параметров, которая в течение 38 месяцев работала на аммиачном водно-химическом режиме, скорость образования отложений в экономайзере была равна 32 г/м²год, а в экранных трубах с огневой стороны она составляла 85 г/м²год.

Таким образом, при кислородном водно-химическом режиме скорость образования отложений на поверхности труб в котле меньше, чем при аммиачном водно-химическом режиме.

При переходе к кислородному водно-химическому режиму концентрация железа в воде на входе в подогреватели высокого давления и в экономайзер уменьшилась до 1 мкг/дм³ и ниже (рис. 9.10), что свидетельствует о снижении скорости протекания процессов эрозии-коррозии в пароводяном тракте ТЭС.

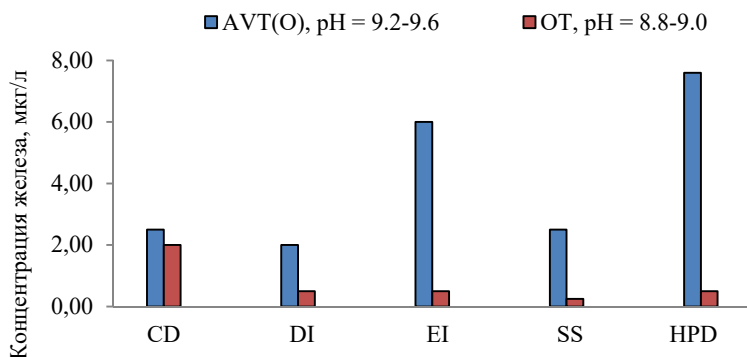


Рис. 9.10. Концентрация железа в паро-водяном тракте на ТЭС Huaneng Halmen при аммиачном и кислородно-аммиачном водно-химическом режимах

CD – конденсат, DI – вход в деаэрактор, EI – вход в экономайзер, SS – перегретый пар, HPD – дренажи подогревателей высокого давления

Одним из преимуществ перехода от аммиачного к кислородно-аммиачному водно-химическому режиму является увеличение продолжительности фильтроцикла конденсатоочистки: на ТЭС УСКП Huaneng Halmen количество обработанной воды возросло с 80000 до 400000 тонн, что привело к значительному сокращению затрат на собственные нужды. При переходе к кислородно-аммиачному водно-химическому режиму было отмечено

также снижение перепада давления на участке между питательным насосом и сепаратором пара.

В связи с тем, что в литературе практически отсутствуют данные о качестве теплоносителя на тепловых электростанциях, работающих при сверхкритических параметрах, поэтому не представляется возможным дать более полную количественную оценку процессам, протекающим на теплопередающих поверхностях. Требования к качеству теплоносителя в пароводяном тракте ТЭС сверхкритических параметров такие же, как для прямоточных котлов сверхвысокого давления (табл. 9.7)

В таблице 9.10 приведены показатели для автоматического контроля на ТЭС, работающих при давлениях 31 – 35 МПа и температурах перегретого пара 565 °С, 593 °С, 620 °С и 650 °С.

Таблица 9.10

Рекомендуемые показатели для автоматического контроля качества теплоносителя для ТЭС ультрасверхкритических параметров

Место контроля	Контролируемый параметр	Пуск из холодного состояния	Пуск из горячего состояния	Работа
После конденсатного насоса	χ , мкСм/см χ_n , мкСм/см	6 – 8	6 – 8	6 – 8
БОУ	χ , мкСм/см Na, мкг/дм ³	0,07 – 0,1 1 – 2	0,07 – 0,1 1 – 2	0,07 – 0,1 1 – 2
Перед деаэратором	O ₂ , мкг/дм ³ χ , мкСм/см	≤ 300 6 – 8	≤ 100 6 – 8	30 – 150 1,2 – 2,2
После деаэратора	O ₂ , мкг/дм ³ χ_n , мкСм/см	≤ 30 0,15 – 0,5	≤ 20 0,15 – 0,3	30 – 150 0,1 – 0,15
На входе в экономайзер	χ , мкСм/см χ_n , мкСм/см	6 – 8 0,15 – 0,5	6 – 8 0,15 – 0,3	1,2 – 2,2 0,1 – 0,15
Перед пароперегревателем	H ₂ , мкг/дм ³			1 – 5
Пар после пароперегревателя	χ , мкСм/см χ_n , мкСм/см H ₂ , мкг/дм ³	6 – 8 0,15 – 0,5	6 – 8 0,15 – 0,3	1,2 – 2,2 0,1 – 0,15 2 – 10
Пар после 1-го промпароперегревателя	χ_n , мкСм/см	0,15 – 0,5	0,15 – 0,3	0,1 – 0,15
Пар после 2-го промпароперегревателя	χ_n , мкСм/см	0,15 – 0,5	0,15 – 0,3	0,1 – 0,15

Анализ нормируемых показателей по качеству воды и пара показывает, что для подпитки котлов, работающих при сверхкритических и ultrasвехкритических параметрах, содержание примесей в воде должно быть на уровне микрограммовых концентраций, поэтому особые требования должны предъявляться к работе водоподготовительного оборудования, в частности, необходимо максимально снижать концентрацию органических примесей в воде.

В таблице 9.11 приведены рекомендуемые водно-химические режимы для ТЭС с прямоточными котлами различных параметров.

Таблица 9.11

Рекомендуемые водно-химические режимы для ТЭС различных параметров

Параметры пара	ТЭС сверхкритических параметров	ТЭС ultrasвехкритических параметров	ТЭС "Advanced" ultrasвехкритических параметров
Давление, МПа	24	25,5	30
Температура, °С	540-565	600-650	700-760
Водно-химический режим	Аммиачный со 100% очисткой турбинного конденсата	Кислородно-аммиачный со 100% очисткой турбинного конденсата Аммиачный можно использовать в начальный период работы	Кислородно-аммиачный со 100% очисткой турбинного конденсата Аммиачный можно использовать в начальный период работы

Исходя из данных этой таблицы для ТЭС ultrasвехкритических параметров рекомендуется использовать кислородно-аммиачный водно-химический режим.

Контрольные вопросы и задачи

1. Чем отличаются прямоточные котлы от барабанных?
2. Какие водно-химические режимы используются для прямоточных котлов?
3. Что такое гидразинно-аммиачный водно-химический режим?

4. С какой целью в питательную воду дозируются гидразин и аммиак?

5. Какие конструкционные материалы могут использоваться при гидразинно-аммиачном водно-химическом режиме?

6. Что такое окислительный водно-химический режим и при каких условиях он может быть применён на ТЭС?

7. Чем отличается кислородный водно-химический режим от кислородно-аммиачного?

8. Почему требования к качеству питательной воды на ТЭС при окислительном водно-химическом режиме более жёсткие, чем при гидразинно-аммиачном?

9. Какие конструкционные материалы могут использоваться при окислительном водно-химическом режиме и почему?

10. Назовите преимущества и недостатки окислительного водно-химического режима по сравнению с гидразинно-аммиачном?

11. Почему в пароводяном тракте при окислительных водно-химических режимах установлены деаэраторы и надо ли контролировать концентрацию кислорода после них?

12. Влияют ли формы существования продуктов коррозии железа в воде на скорость образования отложений, их состав и толщину оксидной плёнки?

13. Почему в питательной воде прямоточных котлов нормируется концентрация кремниевой кислоты, железа и меди?

14. При каких параметрах работают ТЭС ультрасверхкритических параметров?

15. Какие требования предъявляются к конструкционным материалам и качеству питательной воды на ТЭС ультрасверхкритических параметров ?

16. Определить скорость образования отложений продуктов коррозии железа на поверхности котельных труб прямоточного котла для следующих условий: концентрация железа в питательной воде равна 20 мкг/дм^3 , тепловой поток – $200 \cdot 10^3 \text{ Вт/м}^2$. Во сколько раз изменится скорость образования отложений, если: а) тепловой поток увеличится в 2 раза при той же концентрации железа; б) концентрация железа увеличится в 2 раза при том же тепловом потоке.

Ответ: $4,56 \cdot 10^{-5} \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}$; а) в 4 раза; б) в 2 раза.

Список использованной литературы

1. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации Минэнерго России. М.: СПО ОРГРЭС, 2008.
2. Бонзак, Г. Поведение гидрокисли железа при высокой температуре / Г. Бонзак // VGB. – 1971. – № 4. – С. 61–70.
3. Петрова, Т.И., Орлов К.А., Дули Р.Б. Международные нормы качества воды и пара на тепловых электростанциях при аммиачных водно-химических режимах / Т.И. Петрова, К.А. Орлов, Р.Б. Дули // Теплоэнергетика. – №12. – 2016. – С. 68–74.
4. Yuchun CAO, Xinli WEI, Jinxin WU, Development of Ultra-supercritical Power Plants in China / Yuchun CAO, Xinli WEI, Jinxin WU // International Conference on Power Engineering -2007, October 23-2, 2007, Hangzhou, China. – P. 231–236.
5. Thornton, D.V. European High Temperature Development in Advanced Heat Resistance Steels for Power Generation // R. Viswanathan and J.W. Nutting, ED.; IOM Communications, LTD., London, 1999. – P. 349–365.
6. Петрова, Т.И. Выбор конструкционных материалов и водно-химического режима для тепловых электростанций сверхкритических параметров / Т.И. Петрова, А.Н. Роголёв, Е.А. Селиванов // Новое в Российской электроэнергетике. №7, 2016, С22-31.
7. Bakker, W.T. Materials for Advanced Boilers in Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation / W.T. Bakker. – R. Viswanathan and J.W. Nutting, ED.; IOM Communications, LTD., London, 1999. – P. 435–455.
8. Weitzel, P.S. Advanced Ultra-Supercritical Power Plants (700-760C) Design for Indian Coal / P.S. Weitzel, J.M. Tanzoch, B. Boring. – Power-Gen Asia, Bangkok, Thailand, October 3–5, 2012. TP BR–1884.
9. Воронов В.Н. Водно-химические режимы ТЭС и АЭС // В.Н. Воронов, Т.И. Петрова. – М.: Издательский дом МЭИ, 2009.
10. Gabrielly, F. Design Factors and Water Chemistry Practices / F. Gabrielly, H. Schwevers // Int. Conf., PREPRINT-ICPWSXV. – Berlin. – 2008. – September 8–11.

11. Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants:Oxigenated Treatment //EPRI TR-102285. EPRI Palo Alto, USA, 1994.

12. Zhigang Li, Wanqi Huang, Songyan Cao Boiler Feedwater Oxygenated Treatment in Power Plants / Zhigang Li, Wanqi Huang, Songyan Cao // China Power Plant Chemistry. – 2014. – September-October. – P. 294–318.

13. Wanqi Huang, Yuzhong Chen, Sondyan Cao Welpeng Sun Analisis and Assesment of the Effect of Long_term Oxygenated Treatment on 10000Mw Ultra-supercritical Units / Wanqi Huang, Yuzhong Chen, Sondyan Cao // Power Plant Chemistry. – 2014. – November–December. – P. 336–344.

Глава 10. ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ТЭС С БАРАБАННЫМИ КОТЛАМИ

10.1. Общие положения

Барабанные котлы ТЭС работают в широком диапазоне давлений: до 4,0 МПа – котлы низкого давления; от 4,0 до 7,0 МПа – котлы среднего давления; от 7,0 до 9,8 МПа – котлы высокого давления; выше 9,8 МПа – котлы сверхвысокого давления.

На рис. 10.1 приведена схема энергоблока с барабанным котлом сверхвысокого давления

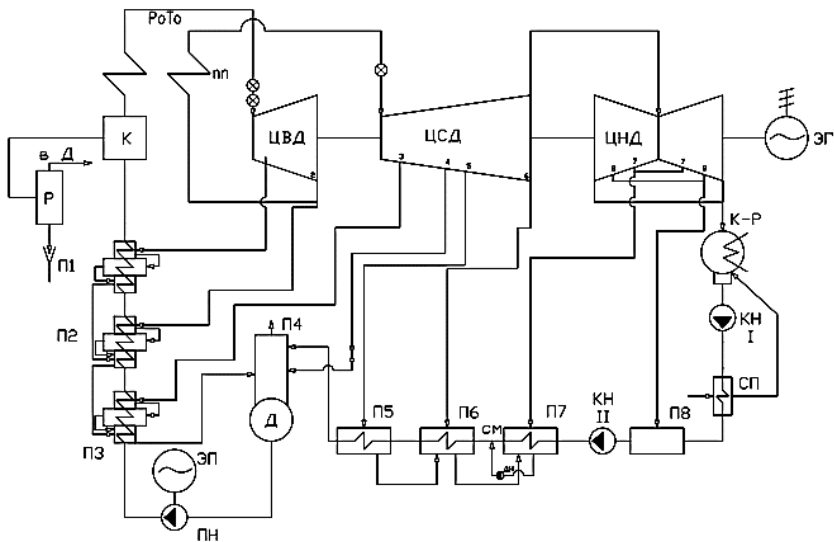


Рис. 10.1. Принципиальная схема энергоблока с барабанным котлом сверхвысокого давления:

- К – паровой котел; ПП – пароперегреватель; ЦВД – цилиндр высокого давления;
- ЦСД – цилиндр среднего давления; ЦНД – цилиндр низкого давления;
- К-р – конденсатор; КН1, КН2 – конденсатные насосы первой и второй ступеней;
- П5, П6, П7 – подогреватели низкого давления;
- П8 – подогреватели смещающего типа; Д – деаэратор питательной воды;
- ПН – питательный насос; ЭП – электропривод питательного насоса;
- П1, П2, П3 – подогреватели высокого давления

Требования к качеству теплоносителя (добавочная, питательная вода, пар) зависят от давления. Так, в качестве добавочной воды для котлов низкого и среднего давлений может использоваться умягченная вода, а для котлов высокого и сверхвысокого давлений – только обессоленная вода. В отличие от прямоточных котлов, в которых примеси, поступающие с питательной водой, либо отлагаются в котле, либо уходят с паром, в барабанных котлах примеси непрерывно выводятся с продувочной водой. Баланс примесей в барабанном котле может быть представлен следующим образом:

$$C_{\text{пит}} (1 + p) + \Delta C_{\text{к}} - \Delta C_{\text{отл}} = C_{\text{пр}} p + C_{\text{п}}, \quad (10.1)$$

где p – количество продувочной воды; $C_{\text{п}}$, $C_{\text{пит}}$, $C_{\text{пр}}$ – концентрация примесей в паре, питательной и продувочной воде соответственно; $\Delta C_{\text{к}}$ – количество продуктов коррозии, перешедших в теплоноситель; $\Delta C_{\text{отл}}$ – количество примесей, отложившихся на омываемой теплоносителем поверхности котла.

В барабанных котлах в условиях многократной циркуляции в испарительной части котлов отсутствуют участки поверхности нагрева, омываемые средой с высоким паросодержанием, на которых возможно выпадение твердой фазы соединений хорошо растворимых в воде при высокой температуре. Поэтому требования к качеству питательной воды могут быть менее жесткими, чем у прямоточных котлов, особенно при низком давлении пара.

Натрий и калий не образуют трудно растворимых соединений, поэтому можно допускать в контуре с многократной циркуляцией значительные концентрации катионов Na^+ и K^+ . В связи с этим, особенно в котлах низких и средних давлений, обработка питательной воды ограничивается использованием Na-катионитных фильтров.

Кальций и магний образуют труднорастворимые соединения, такие как CaSO_4 , CaCO_3 , CaSiO_2 , которые могут образовывать на поверхностях нагрева отложения в виде прикипающей накипи. Избежать образования отложений можно ограничением концентраций кальция и магния в воде. Одним из способов предотвращения образования прикипающей накипи в контуре барабанного котла является удаление кальция и магния из воды в процессе подготовки добавочной воды. Другой способ предусматривает коррекционную обработку котловой воды, основная задача которой состоит в выделении

кальция в виде солей, которые выпадают в водяном объеме в виде мелкодисперсного шлама, не прикипающего к поверхности нагрева. Нормы качества добавочной, питательной, котловой воды и пара в соответствии с ПТЭ [1] приведены в табл. 10.1–10.4.

Таблица 10.1

**Нормируемые показатели качества добавочной воды
для подпитки котлов с естественной циркуляцией
при давлении 13,8 МПа**

Нормируемый показатель	Концентрация
Общая жесткость, мкг-экв/дм ³	≤ 1
Концентрация кремнекислоты, мкг /дм ³	≤ 100
Концентрация натрия, мкг /дм ³	≤ 80
Удельная электропроводность, мкСм/см	≤ 2,0

Таблица 10.2

**Нормируемые показатели качества питательной воды
котлов с естественной циркуляцией**

Нормируемый показатель	Номинальное давление за котлом, МПа		
	3,9	9,8	13,8
Общая жесткость, мкг-экв/дм ³ , для котлов:			
– на жидком топливе	≤ 5	≤ 1	≤ 1
– на других видах топлива	≤ 10	≤ 3	≤ 1
Концентрация соединений железа, мкг/дм ³ , для котлов:			
– на жидком топливе	≤ 50	≤ 20	≤ 20
– на других видах топлива	≤ 100	≤ 30	≤ 20
Концентрация соединений меди в воде перед деаэратором, мкг/дм ³ , для котлов:			
– на жидком топливе	≤ 10	≤ 5	≤ 5
– на других видах топлива	Не нормируется	5	5
Концентрация растворенного кислорода в воде после деаэратора, мкг/дм ³	≤ 20	≤ 10	≤ 10
Концентрация нефтепродуктов, мг/дм ³ , не более	≤ 0,5	≤ 0,3	≤ 0,3

Окончание табл. 10.2

Нормируемый показатель	Номинальное давление за котлом, МПа		
	3,9	9,8	13,8
рН*	8,5 – 9,5	9,1 ± 0,1	9,1 ± 0,1
Концентрация кремнекислоты**, мкг/дм ³ – для ГРЭС и отопительных ТЭЦ – для ТЭЦ с производственным отбором			≤ 30 ≤ 60
Концентрация нитритов и нитратов***, мкг/дм ³			≤ 20

Примечания:

* – при восполнении потерь пара и конденсата химически очищенной водой допускается повышение рН до 10,5;

** – концентрация кремнекислоты нормируется для котлов давлением > 7,0 МПа. Для котлов с номинальным давлением за котлом 7,0–9,8 МПа концентрация кремниевой кислоты для ГРЭС и отопительных ТЭЦ не должна превышать 80 мкг/дм³, для ТЭЦ с производственным отбором пара устанавливается теплотехническими испытаниями;

*** – для котлов давлением 9,8–7,0 МПа допустимая концентрация нитритов и нитратов устанавливается химслужбой энергообъединения; для котлов давлением ≤ 7,0 МПа концентрация нитритов и нитратов не нормируется.

Таблица 10.3

Нормируемые показатели качества котловой воды

Нормируемый показатель	Давление пара, МПа		
	3,9	9,8	13,8
Избыток фосфатов*, мг/дм ³ : – чистый отсек – солевой отсек	2 – 6 ≤ 30	2 – 6 ≤ 30	0,5 – 2,0 ≤ 12
рН солевого отсека**	≤ 11,8	≤ 11,2	≤ 10,5

* – для котлов без ступенчатого испарения избыток фосфатов должен соответствовать норме для чистого отсека в зависимости от давления в котле.

** – для котлов давлением 9,8 МПа, питаемых химически очищенной водой, допускается в продувочной воде рН ≤ 11,5.

Нормируемые показатели качества насыщенного пара котлов с естественной циркуляцией

Нормируемый показатель	Давление пара, МПа		
	3,9	9,8	13,8
Концентрация натрия, мкг/дм ³ : – для ГРЭС – для ТЭЦ	≤ 60 ≤ 100	≤ 15 ≤ 25	≤ 15 ≤ 5
рН	≥ 7,5	≥ 7,5	≥ 7,5
Удельная электропроводность, мкСм/см: – для дегазированной Н-катионированной пробы – для Н-катионированной пробы	– –	≤ 0,5 ≤ 1,5	≤ 0,3 ≤ 1,0

В настоящее время на ТЭС с барабанными котлами высокого и сверхвысокого давлений используются следующие водно-химические режимы:

- гидразинно-аммиачный / аммиачный в конденсатно-питательном тракте с дозированием в котловую воду натриевых солей фосфорной кислоты;
- гидразинно-аммиачный / аммиачный в конденсатно-питательном тракте с дозированием в питательную воду NaOH;
- кислородно-аммиачный с дозированием в котловую воду NaOH;
- комплексонный с дозированием в питательную воду трилона Б и аммиака;
- режим с дозированием в питательную воду комплексных реагентов, содержащих плёнкообразующие амины;

Основная задача перечисленных водно-химических режимов состоит в снижении скорости коррозии конструкционных материалов и образования отложений во всём пароводяном тракте энергоблока.

10.2. Предотвращение образования отложений кальция и магния в котлах

Кроме того, что на ТЭС с барабанными котлами производится корректирование качества питательной воды, для предотвращения образования отложений в контурах циркуляции необ-

ходимо производить обработку котловой воды. В зависимости от рабочих параметров котла при коррекционной обработке котловой воды для предотвращения кальциевого и магниевого накипеобразования могут использоваться Na_2CO_3 или Na_3PO_4 . Теория внутрикотловой обработки воды, разработанная Ю.М. Кострикиным, основана на законах поведения трудно растворимых примесей в насыщенных водных растворах.

Если в питательной воде парового котла содержатся ионы Ca^{2+} , CO_3^{2-} и SO_4^{2-} , то можно подобрать такую концентрацию ионов CO_3^{2-} , при которой в котловой воде будет образовываться CaCO_3 и никогда не будет достигнуто состояние насыщения для CaSO_4 , который является прикипающей накипью.

Обозначив переменные концентрации вышеуказанных ионов в котловой воде через $C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{к.в.}}$, $C_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{к.в.}}$ и $C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{к.в.}}$, можно написать следующие соотношения:

$$C_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{к.в.}} = \left(C_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{п.в.}} - C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{п.в.}} \right) \cdot n, \quad (10.2)$$

где $C_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{п.в.}}$, $C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{п.в.}}$ – концентрации ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} в питательной воде; n – степень упаривания в котловой воде;

$$C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{к.в.}} = n \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{п.в.}}. \quad (10.3)$$

Котловая вода будет насыщенным раствором по отношению к CaCO_3 при условии, что

$$\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{к.в.}} \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{к.в.}}, \text{ т.е.} \quad (10.4)$$

$$C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{к.в.}} = \frac{\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}}{C_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{к.в.}}} \quad (10.5)$$

или

$$C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{к.в.}} = \frac{\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}}{\left(C_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{п.в.}} - C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{п.в.}} \right) n}. \quad (10.6)$$

В уравнениях (10.4) – (10.6) активности ионов заменены на концентрации, так как концентрация ионов-накипеобразователей в воде низкие.

Для того чтобы котловая вода не была насыщенным раствором по отношению к CaSO_4 , должно соблюдаться условие:

$$\text{PP}_{\text{CaSO}_4} > C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{к.в.}} C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{к.в.}} \quad (10.7)$$

или

$$\text{PP}_{\text{CaSO}_4} > \frac{C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{п.в.}} \text{PP}_{\text{CaCO}_3}}{C_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{п.в.}} - C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{п.в.}}} \quad (10.8)$$

Отсюда

$$C_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{п.в.}} > \frac{\text{PP}_{\text{CaCO}_3}}{\text{PP}_{\text{CaSO}_4}} C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{п.в.}} + C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{п.в.}} \quad (10.9)$$

Таким образом, создав определенную концентрацию ионов CO_3^{2-} в питательной или котловой воде дозированием Na_2CO_3 можно предупредить образование отложений CaSO_4 в котле. Следует отметить, что дозирование Na_2CO_3 эффективно для предотвращения образования отложений CaSO_4 лишь при температурах до 285°C , так как при более высокой температуре происходит гидролиз Na_2CO_3 с образованием иона HCO_3^- . Поэтому этот способ обработки котловой воды может быть использован для котлов с давлением ниже 7,0 МПа.

Аналогично может быть объяснено и действие фосфата натрия на процессы образования отложений. При избытке в котловой воде ионов PO_4^{3-} образуется трудно растворимое фосфат содержащее соединение кальция, в результате чего концентрация ионов кальция в растворе резко снижается и в котловой воде не достигается состояние насыщения по отношению к таким накипеобразователям как CaSO_4 , CaSiO_3 и т.д. В результате весь кальций, поступающий с питательной водой в котловую воду, переходит в гидроксилapatит – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, являющийся неприкипающим шламом.

Произведение растворимости гидроксилapatита описывается следующим уравнением:

$$\text{PP}_{\text{га}} = C_{\text{Ca}^{2+}}^{10} C_{\text{PO}_4^{3-}}^6 C_{\text{OH}^-}^2 \quad (10.10)$$

где $\text{PP}_{\text{га}}$ – произведение растворимости гидроксилapatита; $C_{\text{Ca}^{2+}}$, $C_{\text{PO}_4^{3-}}$, C_{OH^-} концентрации соответственно ионов Ca^{2+} , PO_4^{3-} и OH^- .

Из уравнения (10.10) следует, что $PP_{\text{га}}$ зависит не только от концентраций кальция и фосфатов, но и от pH среды. В насыщенном растворе гидроксиллапатита концентрация ионов кальция будет равна:

$$C'_{\text{Ca}^{2+}} = \left(\frac{PP_{\text{га}}}{C_{\text{PO}_4^{3-}}^6 C_{\text{OH}^-}^2} \right)^{0,1}, \quad (10.11)$$

т.е. зависит от концентрации ионов PO_4^{3-} и OH^- .

Если в воде находятся силикат-ионы, то возможно образование CaSiO_3 , для которого произведение растворимости (PP_{CaSiO_3}) имеет вид:

$$PP_{\text{CaSiO}_3} = C_{\text{Ca}^{2+}} C_{\text{SiO}_3^{2-}}, \quad (10.12)$$

откуда

$$C''_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{PP_{\text{CaSiO}_3}}{C_{\text{SiO}_3^{2-}}}. \quad (10.13)$$

Отложения CaSiO_3 не образуются, если $C''_{\text{Ca}^{2+}} > C'_{\text{Ca}^{2+}}$, т.е. при условии:

$$C_{\text{PO}_4^{3-}} > \left(\frac{PP_{\text{га}}^{0,1}}{PP_{\text{CaSiO}_3}} \right)^{0,6} \left(\frac{C_{\text{SiO}_3^{2-}}}{C_{\text{OH}^-}^{0,2}} \right)^{0,6}. \quad (10.14)$$

Если в воде содержатся ионы SO_4^{2-} , отложения CaSO_4 не образуются при следующем условии:

$$C_{\text{PO}_4^{3-}} > \left(\frac{PP_{\text{га}}^{0,1}}{PP_{\text{CaSO}_4}} \right)^{0,6} \left(\frac{C_{\text{SO}_4^{2-}}}{C_{\text{OH}^-}^{0,2}} \right)^{0,6}. \quad (10.15)$$

Полученные зависимости показывают, что гарантирующая от накипеобразования концентрация ионов PO_4^{3-} в котловой воде является функцией концентрации в ней аниононакипеобразователей, таких как SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} и др. Таким образом, с увеличением концентрации ионов-накипеобразователей в воде требуется большая концентрация ионов PO_4^{3-} (избыток фосфатов), при которой возможно образование только гидроксиллапатита. Такие концентрации ионов PO_4^{3-} называются *гарантирующими* от кальциевого накипеобразования. При недостаточной

концентрации ионов PO_4^{3-} в котловой воде могут создаваться условия, при которых гидроксилпатит не будет образовываться. Такие концентрации PO_4^{3-} называются *бесполезными*. Возможны условия, при которых одновременно будет происходить образование гидроксилпатита, CaSO_4 и CaSiO_3 .

В общем случае уравнения (10.14) и (10.15) могут быть представлены в виде:

$$C_{\text{PO}_4^{3-}} > R_1 \left(C_{\text{SiO}_3^{2-}} \right)^\alpha; \quad (10.16)$$

$$C_{\text{PO}_4^{3-}} > R_2 \left(C_{\text{SiO}_3^{2-}} \right)^\beta, \quad (10.17)$$

где R_1 и R_2 – коэффициенты пропорциональности; α , β – показатели степени.

Наиболее важными анионами-накипеобразователями, образующими трудно растворимые соединения с ионами Ca^{2+} , являются ионы SO_4^{2-} и SiO_3^{2-} , поэтому дозирование фосфатов в котловую воду рассчитывается исходя из концентрации этих анионов. На рисунке 10.2 и рис. 10.3 приведены расчетные зависимости избытка фосфатов от концентраций SO_4^{2-} и SiO_3^{2-} , а на рис. 10.4 – в зависимости от суммарной концентрации анионов SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} и CO_3^{2-} при двух значениях pH.

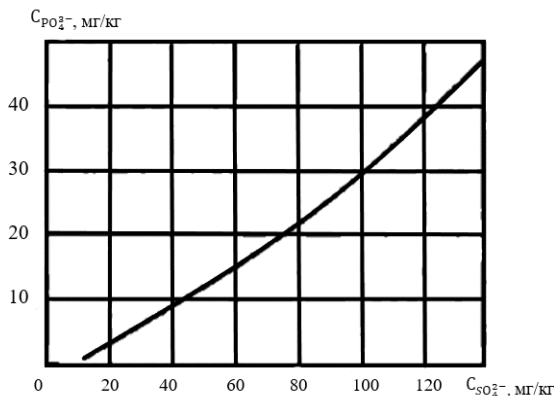


Рис. 10.2. Минимальные концентрации фосфатов в зависимости от концентрации SO_4^{2-} в котловой воде при температуре 360°C

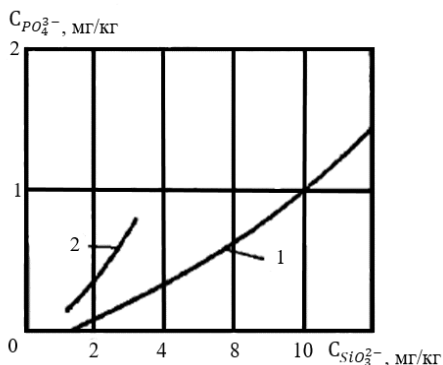


Рис. 10.3. Минимальные концентрации фосфатов в зависимости от концентрации SiO_3^{2-} в котловой воде при температурах 320°C (1) и 360°C (2)

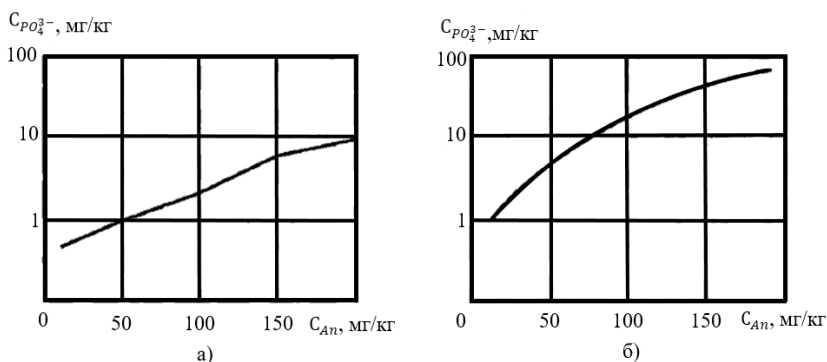


Рис. 10.4. Расчётный избыток фосфатов в зависимости от суммарной концентрации в котловой воде анионов SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} и CO_3^{2-} при температуре 310°C и pH = 8 (а) и 7,5 (б)

В общем случае для расчета концентрации ионов PO_4^{3-} в котловой воде, при которой происходит образование гидроксиллапатита, может быть использовано приближенное уравнение:

$$\lg C_{\text{PO}_4^{3-}} > 18 + 1,7 \lg C_{\text{An}^{2-}} - 2,3 \text{pH} + \lg \left(1 + \frac{10^{-7}}{C_{\text{H}^+}} \right), \quad (10.18)$$

где $C_{\text{An}^{2-}}$ – концентрация анионов-накипеобразователей.

Приведенное неравенство показывает, что концентрация ионов PO_4^{3-} будет тем выше, чем меньше pH и выше концентрация анионов-накипеобразователей. Концентрация фосфатов в котловой воде должна быть такой, чтобы не произошло образование фосфата кальция, который является *прикипающей накипью*.

В котловой воде наряду с ионами кальция могут находиться ионы магния. Для магния соединением, которое выделяется в виде шлама, является силикат магния (MgSiO_3). Фосфат магния, так же как и фосфат кальция, образует прикипающую накипь. Поэтому необходимо определить диапазон концентраций ионов PO_4^{3-} и SiO_3^{2-} , в котором происходит выпадение соединений кальция и магния в виде шлама. Безнакипной режим обеспечивается при соблюдении следующих условий:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} < \kappa_1 C_{\text{SiO}_3^{2-}}^{-\alpha}; \quad (10.19)$$

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \kappa_2 C_{\text{PO}_4^{3-}}^{-\beta}; \quad (10.20)$$

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = \kappa_3 C_{\text{SiO}_3^{2-}}^{-p}; \quad (10.21)$$

$$C_{\text{Mg}^{2+}} < \kappa_4 C_{\text{PO}_4^{3-}}^{-l}, \quad (10.22)$$

где $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3, \kappa_4$ – коэффициенты пропорциональности.

Совместное решение уравнений (10.19 – 10.22) по отношению к концентрации ионов PO_4^{3-} позволяет получить следующие зависимости:

$$C_{\text{PO}_4^{3-}} > \kappa_{\text{Ca}} C_{\text{SiO}_3^{2-}}^{\alpha/\beta}; \quad (10.23)$$

$$C_{\text{PO}_4^{3-}} < \kappa_{\text{Mg}} C_{\text{SiO}_3^{2-}}^{p/l}, \quad (10.24)$$

где $\kappa_{\text{Ca}} = \kappa_1/\kappa_2$; $\kappa_{\text{Mg}} = \kappa_3/\kappa_4$.

На рисунке 10.5 приведены зависимости, соответствующие уравнениям:

$$C_{\text{PO}_4^{3-}} = \kappa_{\text{Ca}} C_{\text{SiO}_3^{2-}}^{\alpha/\beta}; \quad (10.25)$$

$$C_{\text{PO}_4^{3-}} = \kappa_{\text{Mg}} C_{\text{SiO}_3^{2-}}^{p/l}. \quad (10.26)$$

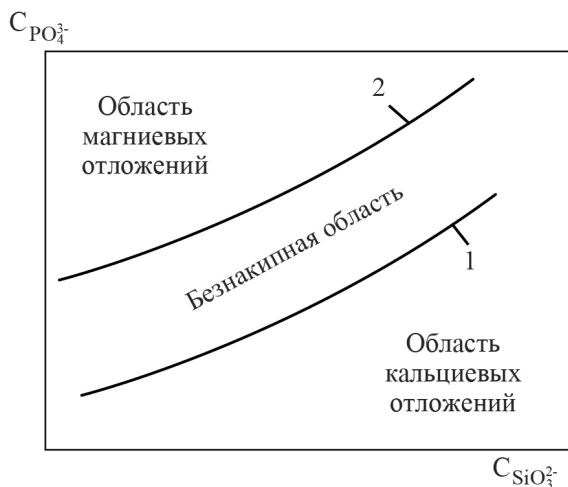


Рис. 10.5. Область существования безнакипного режима в зависимости от концентрации ионов SiO_3^{2-} в котловой воде

В области концентраций PO_4^{3-} ниже кривой 1 происходит образование отложений кальция; в области выше кривой 2 – образование отложений магния. В области концентраций PO_4^{3-} между кривыми 1 и 2 образование отложений кальция и магния не происходит.

Следует отметить, что в отличие от Na_2CO_3 , фосфаты могут быть использованы для обработки котловой воды котлов всех давлений.

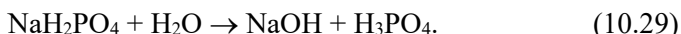
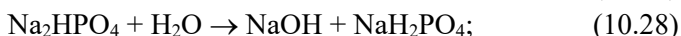
10.3. Использование фосфатов и NaOH для обработки котловой воды

Натриевые соли фосфорной кислоты и NaOH в течение длительного времени широко используются в энергетике в качестве корректирующих реагентов для обработки котловой воды с целью создания определённого значения pH, снижения скорости коррозии конструкционных материалов и образования отложений на теплопередающих поверхностях. Использование фосфатов и NaOH уменьшает влияние коррозионно-активных примесей на процессы коррозии и снижает интенсивность процессов эрозии-коррозии. В значительной степени использование этих реагентов направлено на

снижение скорости коррозии под отложениями, в частности, на предотвращение водородного охрупчивания металлов [2]

Выше отмечалось, что для предотвращения образования отложений CaSO_4 в котлах используются фосфаты в виде натриевых солей фосфорной кислоты (Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4), причём предпочтение отдаётся дозированию Na_3PO_4 .

При дозировании этих солей в котловую воду происходит их гидролиз в соответствии с реакциями:



Из уравнений 10.27 – 10.29 следует, что в результате гидролиза образуется щёлочь NaOH . Таким образом, при дозировании фосфатов в воду возможно не только удалять соли жёсткости, но и регулировать рН котловой воды.

В настоящее время в мировой практике используются различные типы фосфатных водно-химических режимов, а именно (рис. 10.6) [3]:

– конгруэнтный, при котором в котловую воду дозируется смесь три – и динатрий и /или мононатрийфосфата; при конгруэнтном режиме соотношение между концентрациями Na и PO_4^{3-} ниже 2,6 (СРТ).

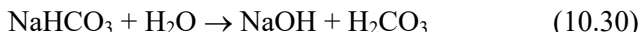
– равновесный, при котором в котловую воду дозируется тринатрийфосфат и NaOH ; концентрация NaOH не должна превышать 1 мг/дм^3 ; соотношение между Na и PO_4^{3-} при этом режиме больше 3 (ЕРТ).

– фосфатный режим, при котором в котловую воду дозируется только тринатрийфосфат и соотношение $\text{Na}:\text{PO}_4^{3-}$ равно 3 (РТ).

В России используется два типа фосфатных водно-химических режимов, а именно, фосфатный, который называется «режим чисто фосфатной щёлочности» и равновесный, который называется «фосфатно-щелочной».

Водный режим, при котором щелочность котловой воды определяется только гидроксидом натрия (NaOH), образующимся при гидролизе натриевых солей фосфорной кислоты, называется режимом *чисто фосфатной щелочности*. Режим, при котором щелочность котловой воды обусловлена не только гидролизом

натриевых солей фосфорной кислоты, называется *фосфатно-щелочным*. Например, при наличии в питательной воде бикарбоната натрия происходит его *гидролиз* в котловой воде



с образованием NaOH, также обуславливающим щелочность котловой воды. В некоторых случаях одновременно с дозированием Na_3PO_4 в котловую воду дозируется NaOH.

Фосфатный и фосфатно-щелочный режимы отличаются соотношением щелочности и избытка фосфатов в котловой воде. Если отношение щелочности, определенной по фенолфталеину, к концентрации PO_4^{3-} превышает 0,42, то в котле имеет место фосфатно-щелочной режим; если это соотношение равно или меньше 0,42 – режим чисто фосфатной щелочности. Эти водно-химические режимы отличаются также соотношением Na: PO_4^{3-} : при режиме чисто фосфатной щёлочности соотношение Na: PO_4^{3-} равно 3, при фосфатно-щелочном – больше 3. На рисунке 10.6 приведены зависимости между концентрацией фосфатов, pH и концентрацией NaOH и соотношением Na: PO_4^{3-} для различных водно-химических режимов при фосфатировании котловой воды.

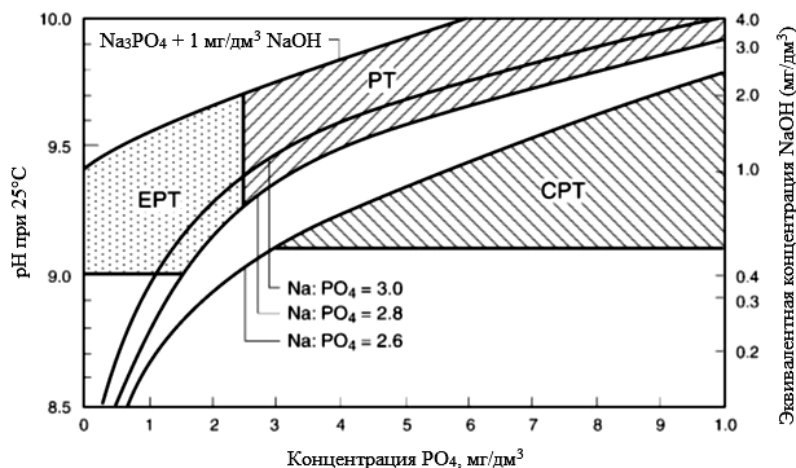


Рис. 10.6. Изменение концентрации NaOH, pH и соотношения Na: PO_4^{3-} в зависимости от концентрации PO_4^{3-}

Концентрация ионов OH^- в котловой воде при фосфатном водно-химическом режиме зависит от константы гидролиза (K_{Γ}), которую можно рассчитать по уравнению:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{д}}}, \quad (10.31)$$

где K_w – ионное произведение воды; $K_{\text{д}}$ – константа диссоциации фосфорной кислоты по соответствующей ступени.

Используя данные, приведенные в [4] по константам диссоциации фосфорной кислоты и ионному произведению воды при различных температурах, можно рассчитать константы гидролиза натриевых солей фосфорной кислоты и степень гидролиза. В таблице 10.5 приведены значения степени гидролиза при различных температурах и концентрациях ионов PO_4^{3-} в воде. При повышении концентрации Na_3PO_4 от 10 до 11000 мг/дм^3 концентрация NaOH , образующегося в результате гидролиза при температуре 316,6 °С ($P = 11,0$ МПа), увеличивается с 8,3 до 3496 мг/дм^3 (табл. 10.6). Опасной для щелочной коррозии является концентрация едкого натра ~ 40000 мг/дм^3 , а для коррозионного растрескивания ~ 50000 мг/дм^3 . Следовательно, при соблюдении норм качества котловой воды (табл. 10.3) для режима фосфатирования барабанных котлов опасная концентрация фосфатов не достигается.

Таблица 10.6

**Значения pH и концентрации NaOH
при гидролизе Na_3PO_4**

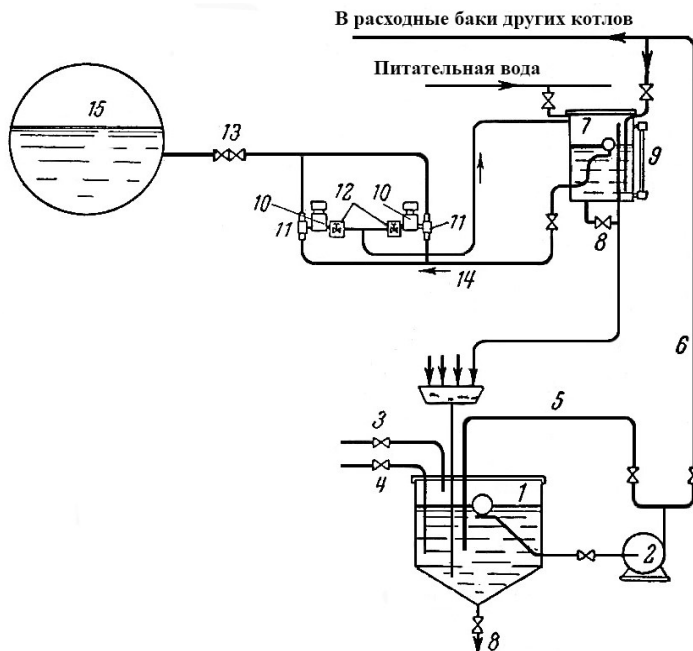
Концентрация Na_3PO_4 , мг/дм^3	Давление, МПа	Температура котловой воды, °С	pH	Концентрация NaOH , мг/дм^3
100	11,0	316,6	7,8	8,3
1000			8,8	732
11000 (насыщенный раствор)			9,8	3496
10	15,5	343	8,0	8,3
1000			9,0	830
1500 (насыщенный раствор)			9,0	732

Таблица 10.5

**Зависимость степеней гидролиза фосфорнокислого натрия
от температуры раствора и концентрации ионов PO_4^{3-} [4]**

Концентрация PO_4^{3-} , мг/дм ³	Давление, МПа	Температура, °С	Константа диссоциации воды K_w	Константа диссоциации H_3PO_4 по второй ступени $K_{дII}$	Константа гидролиза H_3PO_4 по второй ступени $K_{гII}$	Степень гидролиза за по второй ступени h_2 , %	Константа диссоциации H_3PO_4 по первой ступени $K_{дI}$	Константа гидролиза H_3PO_4 по третьей ступени $K_{гIII}$	Степень гидролиза за по третьей ступени h_3 , %
10						100			1,33
1000						30,3			0,133
176776	2,2	216,6	$3,94 \cdot 10^{-12}$	$4,09 \cdot 10^{-9}$	$9,64 \cdot 10^{-4}$	2,274	$2,105 \cdot 10^{-4}$	$1,87 \cdot 10^{-8}$	0,01
10						100			1,98
1000						49			0,198
50300	3,9	249,0	$4,07 \cdot 10^{-12}$	$1,61 \cdot 10^{-9}$	$2,53 \cdot 10^{-3}$	6,928	$9,82 \cdot 10^{-5}$	$0,415 \cdot 10^{-7}$	0,028
10						100			2,59
1000						67,3			0,259
29000	6,0	274,3	$3,9 \cdot 10^{-12}$	$8,16 \cdot 10^{-10}$	$4,77 \cdot 10^{-3}$	12,49	$5,53 \cdot 10^{-5}$	$0,705 \cdot 10^{-8}$	0,048

В настоящее время водно-химический режим с дозированием фосфатов имеет наибольшее распространение и используется на тепловых электростанциях с барабанными котлами всех параметров. Фосфаты дозируются в барабан котла. Общая схема подготовки и дозирования фосфатов представлена на рис. 10.7.



10.7. Схема установки для приготовления раствора фосфатов и дозирования в котлы:

- 1 – бак для приготовления раствора реагента; 2 – центробежный насос;
- 3 – подача воды для приготовления раствора; 4 – подача пара;
- 5 – подача раствора для перемешивания; 6 – фосфатная магистраль для подачи фосфатного раствора в расходные баки котлов; 7 – расходный бак котла;
- 8 – дренажи; 9 – уровнемер; 10 – цилиндр насоса; 11 – клапанная коробка насоса; 12 – предохранительный клапан; 13 – напорная линия от насоса к котлу;
- 14 – всасывающая линия к насосу; 15 – барабан котла

Если котел выполнен со ступенчатым испарением, то ввод фосфатов производится в чистый отсек. Особое внимание необходимо уделять распределению фосфатов по длине барабана, чтобы обеспечить равномерное поступление реагента в параллельные опускные трубы. Раздаточная труба не должна распола-

гаться в непосредственной близости к опускным трубам, чтобы до входа в них обеспечивалось полное перемешивание раствора фосфатов с котловой водой. Важно также не вводить фосфаты вблизи системы непрерывной продувки, чтобы не выводить реагент до реагирования его с котловой водой.

На тепловых электростанциях с барабанными котлами производится коррекционная обработка не только котловой, но и питательной воды. Наиболее распространенным способом обработки питательной воды является дозирование в нее гидразина и аммиака. Гидразин вводится в питательную воду после деаэратора для удаления остаточного кислорода, а аммиак – для создания определенного значения рН в соответствии с нормами ПТЭ [1]. На тех электростанциях, где после деаэраторов остаточная концентрация кислорода соответствует нормам ПТЭ, гидразин может не дозироваться. На рисунке 10.8 представлена схема ввода реагентов в тракт барабанного котла при гидразинно-аммиачном водно-химическом режиме для конденсатно-питательного тракта и фосфатировании котловой воды.

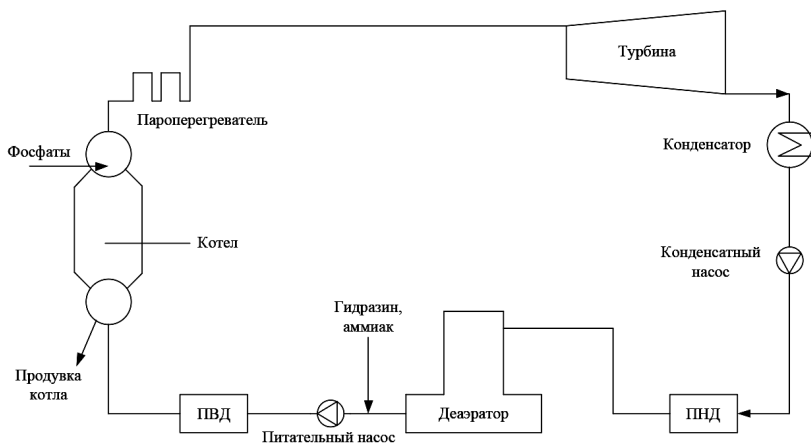


Рис. 10.8. Схема ввода реагентов в тракт барабанного котла при гидразинно-аммиачном водно-химическом режиме для конденсатно-питательного тракта и фосфатировании котловой воды

Следует отметить, что при гидразинно-аммиачном водно-химическом режиме барабанных котлов в качестве конструкционных материалов для изготовления подогревателей низкого

давления могут использоваться как стали, так и сплавы на основе меди, в частности, латуни. При использовании латуни для изготовления подогревателей низкого давления целесообразно вводить гидразин на всас конденсатных насосов. Это позволит снизить скорость коррозии латуни (глава 2) и уменьшить поступление продуктов коррозии меди в питательную воду.

Несмотря на определенные преимущества при использовании фосфатов для коррекционной обработки котловой воды, имеются и недостатки, к числу которых в первую очередь можно отнести кислотно-фосфатную коррозию.

10.4. Кислотно-фосфатная коррозия и растворение защитной пленки магнетита

Повреждение котельных труб в результате кислотно-фосфатной коррозии происходит в барабанных котлах при определенных критических условиях фосфатирования котловой воды. Основной причиной кислотно-фосфатной коррозии является разрушение защитной пленки магнетита в результате ее химического растворения. Основными особенностями кислотно-фосфатной коррозии являются: вязкое разрушение металла с образованием трещин с тонкими кромками; наличие впадин, которые обычно заполнены двумя или тремя слоями отложений; внутренний слой отложений (прилегающий к поверхности трубы) имеет ярко выраженную белую или серую окраску с пятнами оксида железа красного цвета; основным компонентом отложений является марцит (NaFePO_4). Внешний слой отложений имеет черную окраску и в основном состоит из продуктов коррозии конструкционных материалов конденсатно-питательного тракта.

При дозировании смеси три- и ди- или моно-натрийфосфатов в котловую воду на многих котлах наблюдалась кислотно-фосфатная коррозия, особенно при наличии большого количества отложений на теплопередающих поверхностях, и отмечался хайдаут фосфатов. При дозировании только Na_3PO_4 условия для возникновения кислотно-фосфатной коррозии не создаются, поэтому на многих котлах было решено снизить концентрацию фосфатов до $0,2 \text{ мг/дм}^3$, что приводило к снижению защиты металлов

от воздействия коррозионно-активных примесей, обладающих кислотными свойствами, и в результате приводило к развитию водородного охрупчивания (рис. 10.9).

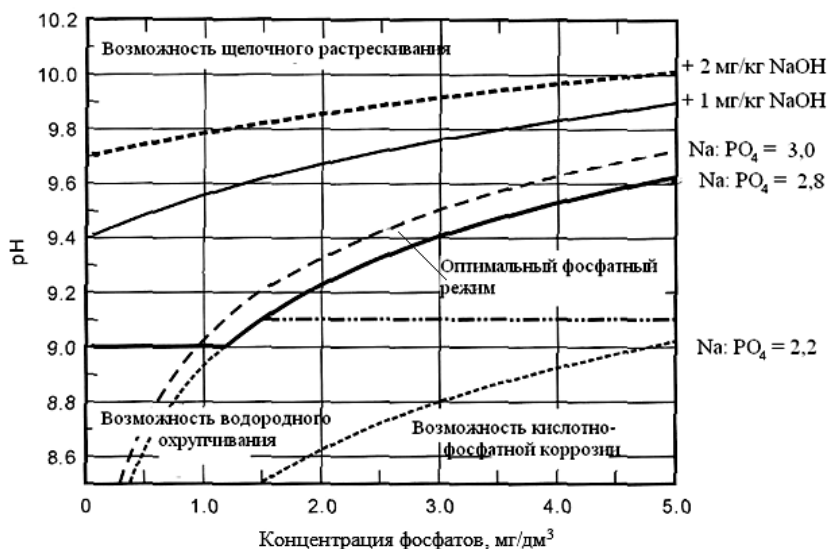


Рис. 10.9. Зоны развития кислотно-фосфатной коррозии и водородного охрупчивания металла

Коррозия под слоем отложений неизбежно приводит к уменьшению толщины стенок труб и их растрескиванию. Кислотно-фосфатной коррозии обычно подвержены те зоны котла, где нарушено ламинарное течение воды и образуются отложения продуктов коррозии, поступающих из конденсатно-питательного тракта [5]: повреждения всегда имеют место на огневой стороне труб; повреждения могут быть как на гладких, так и на ребристых котельных трубах.

Зоны нарушения пристеночного течения среды

– сварные соединения;
 – зоны с существующими отложениями на внутренней поверхности, вызванные:

- образованием отложений;
- отложениями, оставшимися после некачественно проведенной химической очистки;

- высоким местным массовым паросодержанием;

– области с особенными геометрическими характеристиками труб:

- наличие гيبов в районе горелок;
- резкие изменения направления труб;
- гибы труб в нижних коллекторах и барабанах;
- дефекты изготовления, например, наличие складок.

Зоны с нарушением теплового и гидравлического режима течения

– зоны с очень высоким массовым паросодержанием;

– зоны с горизонтальным или наклонным расположением труб, обогреваемых сверху или снизу.

Местный перегрев труб (с огневой стороны)

– заброс факела;

– нарушение условий эксплуатации, например, нерасчетная степень циркуляции;

– быстрый переход к использованию другого типа топлива (например, более калорийного угля, одновременное использование газа в качестве второго типа топлива, переход к использованию мазута или газа, сопровождающийся увеличением тепловой нагрузки).

Более 80 % барабанных котлов на электростанциях работают на фосфатном водно-химическом режиме с поддержанием молярного соотношения $C_{Na^+} : C_{PO_4^{3-}}$ менее 2,6. С увеличением нагрузки возникает хайдаут (прятанье) фосфатов, сопровождающийся повышением pH котловой воды. При останове котла происходит обратный процесс. При хайдауте во время увеличения нагрузки или повышении давления обычно осуществляется поддозировка фосфатов в барабан котла в виде моно- или динатрий-фосфата. Это приводит к восстановлению качества котловой воды, предусмотренного нормами, но именно ввод кислых фосфатов лежит в основе механизма кислотно-фосфатной коррозии.

Очевидно, что в трубах с нормальным процессом генерации пара и нормальным восстанавливаемым хайдаутом фосфатов кислотно-фосфатная коррозия отсутствует. В этих условиях на поверхности металла существует защитная пленка магнетита.

Зоны, в которых образуется паровая подушка являются наиболее коррозионно-опасными. В таких зонах происходит концентрирование продуктов коррозии конденсатно-питательного тракта и агрессивных (кислых) фосфатных реагентов.

Коррозия начинается с накопления продуктов коррозии конденсатно-питательного тракта в местах нарушения нормального течения среды у стенки трубы. Возникает эффект локальной паровой прослойки (рис. 10.10).

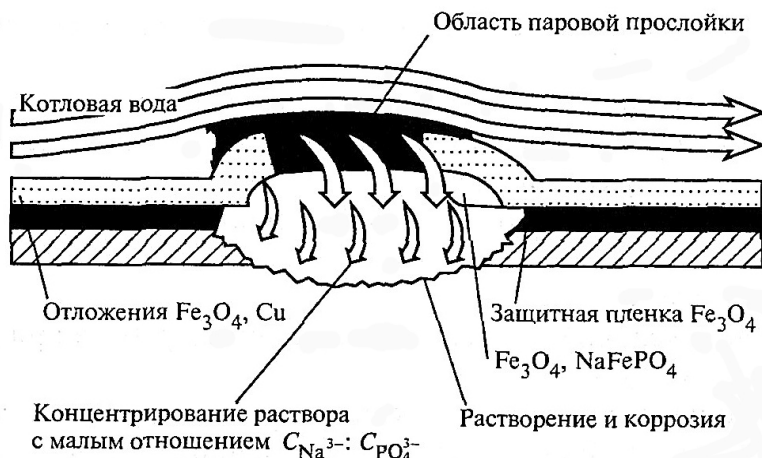


Рис. 10.10. Развитие процесса кислотно-фосфатной коррозии

Эта ситуация может усугубляться наличием местного перегрева, вызванного забросом факела, разрегулировкой горелок или внезапным переходом на другой вид топлива. Следует отметить, что на данном этапе защитная пленка магнетита все еще существует.

При возникновении хайдаута фосфатов (рис. 10.11) при увеличении нагрузки или повышении давления и при компенсации хайдаута путем поддозировки моно- и/или динатрийфосфата кислотно-фосфатный раствор начинает концентрироваться в отложениях в локальных местах паровой подушки. В процессе концентрирования растворы становятся очень коррозионно-агрессивными, что приводит к растворению защитной пленки магнетита и/или материала труб. Продуктом коррозии является марицит.

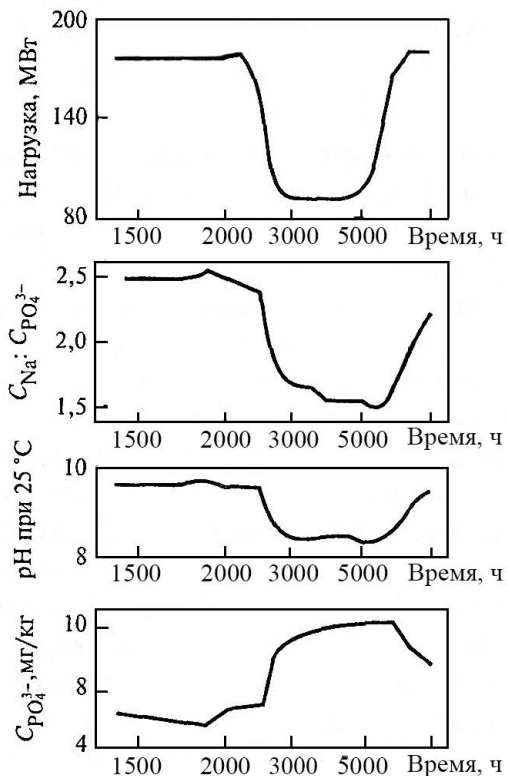
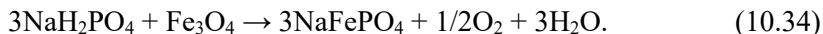
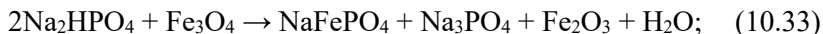


Рис. 10.11. Влияние изменения нагрузки на концентрацию PO_4 и рН котловой воды

Ниже приведены возможные пути протекания реакций образования марицита:



Как только на поверхности труб образуется локально расположенная коррозионная среда, начинаются потери материала труб, что приводит к образованию впадин, которые наполняются большим количеством отложений. Если условия эксплуатации не

изменяются, то уменьшение толщины стенки трубы продолжается, и когда местное напряжение оказывается больше прочности оставшегося материала, труба разрывается. Коррозию можно приостановить путем проведения химических очисток и оптимизации водно-химического режима с тем, чтобы исключить поддозировку в котловую воду моно- и динатрийфосфатов.

При использовании фосфатов для обработки котловой воды необходимо свести к минимуму или совсем исключить хайдаут фосфатов. Это важно также для предотвращения усталостной коррозии. При минимизации хайдаута отсутствует необходимость ввода кислофосфатных реагентов.

Для снижения вероятности протекания кислотно- фосфатной коррозии и других видов коррозионных повреждений оборудования, а также хайдаута фосфатов Международной ассоциацией по свойствам воды и пара были разработаны нормы для барабанных котлов при фосфатном водно-химическом режиме (табл. 10.7) [3].

Таблица 10.7

Нормы качества воды и пара барабанных энергетических котлов с давлением 17 МПа при фосфатном водно-химическом режиме (в пароводяном тракте не используются медьсодержащие сплавы, очистка турбинного конденсата отсутствует, морская вода не используется для охлаждения, моно и динатрийфосфаты не дозируются, не дозируются реагенты-восстановители)

Точка контроля	Показатель	ВХР
		фосфатный
После КЭН	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,3
	Кислород, мкг/дм ³	< 10
	Na, мкг/дм ³	< 3
Вход в экономайзер	Удельная электропроводность, мкСм/см	В соответствии с рН
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,3
	рН	9,2–9,8
	Кислород, мкг/дм ³	5–10

Окончание табл. 10.7

Точка контроля	Показатель	ВХР
		фосфатный
Котловая вода, продувка котла ¹ , опускные трубы	Удельная электропроводность, мкСм/см	< 8
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 10
	рН	9,0–9,3
	Фосфаты, мг/дм ³	0,3–1,5
Насыщенный пар	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,2
	Na, мкг/дм ³	< 2
Перегретый пар, пар промперегрева	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,2
	Na, мкг/дм ³	< 2
Добавочная вода	Удельная электропроводность, мкСм/см	< 0,1
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,1
	SiO ₂ , мкг/ дм ³	< 10
	Кислород (только для ОТ), мкг/кг	–
Насыщенный пар	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,2
	Na, мкг/дм ³	< 2
Перегретый пар, пар промперегрева	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,2
	Na, мкг/дм ³	< 2
Добавочная вода	Удельная электропроводность, мкСм/см	< 0,1
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,1
	SiO ₂ , мкг/дм ³	< 10

Щелочная обработка котловой воды, при которой в качестве реагента обычно используется NaOH, проводится для барабанных котлов для снижения питтинговой коррозии и водородного охрупчивания, которые интенсифицируются при наличии в воде хлоридов. При использовании NaOH необходимо проводить тщательный контроль за выносом примесей в пар, так как повышенное содержание примесей в паре может приводить к повреждениям паропроводов и турбины, вызванным коррозионным

¹Не используется ступенчатое испарение

растрескиванием под напряжением. В первую очередь это относится к аустенитным сталям, стеллитам, сталям с повышенными напряжениями в пароперегревателях и в турбинах. Идеально для предотвращения коррозии под отложениями концентрация щёлочи должна выбираться в соответствии с концентрацией хлоридов в котловой воде. Важно отметить, что щелочная обработка может проводиться только на котлах с хорошей циркуляцией, где практически отсутствует возможность образования «сухих» зон на поверхности оборудования. При дозировании щёлочи легко осуществлять автоматический химический контроль за качеством воды и пара.

При щелочном водно-химическом режиме необходимо контролировать концентрацию NaOH в котловой воде: она должна быть достаточной для создания определённого значения pH котловой воды, уменьшения скорости коррозии, вызванной присутствием коррозионно-активных примесей, предотвращения эрозионно-коррозионного износа в областях с высокими скоростями потока и зонах с турбулентным потоком. Однако при высоких концентрациях NaOH возникает риск щелочного растрескивания в котлах и повреждения в турбинах, обусловленные выносом NaOH в пар. Поэтому при этом виде обработки котловой воды важно контролировать вынос примесей в насыщенный пар и определять концентрацию натрия в насыщенном и перегретом паре [6]. Однако эти проблемы могут быть решены регулированием верхнего предела значения pH котловой воды и концентрации NaOH, не превышающей 1,5 мг/дм³.

Верхний предел концентрации натрия и других ионов в котловой воде определяется их предельными концентрациями в паре, в который они могут переходить в результате капельного уноса и растворимости. Капельный унос является основной причиной загрязнения пара NaOH, так как при давлениях ниже 17 МПа коэффициент распределения NaOH незначителен. Это особенно важно учитывать при частых пусках и остановках оборудования. Концентрация NaOH в котловой воде должна быть достаточной, чтобы нейтрализовать отрицательное влияние коррозионно-активных анионов, особенно хлоридов. Одним из методов решения этой проблемы может быть доведение концентрации NaOH в котловой воде до определённых значений: она должна быть в 2,5 раза выше концентрации хлоридов [2].

При разработке норм качества воды и пара предполагалось, что водно-химический режим с дозированием NaOH может быть использован при давлениях ниже 16,5 МПа, так как данные для прогнозирования поведения примесей при более высоких давлениях отсутствуют и могут быть проблемы, связанные со значительным выносом примесей в пар и отложениями в паровой турбине. Следует отметить, что при таком способе обработки котловой воды необходимо использовать добавочную воду высокого качества. Нормы качества воды и пара при обработке котловой воды NaOH приведены в табл. 10.8 [3].

Таблица 10.8

**Нормы качества воды и пара барабанных котлов
при щелочном водно-химическом режиме**

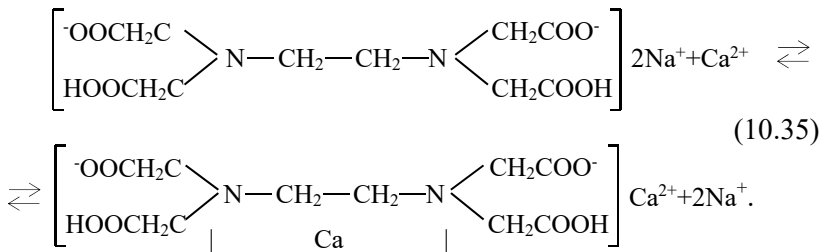
Точка контроля	Показатель	ВХР
		NaOH
После КЭН	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,3
	Кислород, мкг/кг	< 10
	Na, мкг/кг	< 3
Вход в экономайзер	Удельная электропроводность, мкСм/см	В соответствии с рН
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,3
	рН	9,2–9,8
	Кислород, мкг/кг	5–10
Котловая вода, продувка котла ² , опускные трубы	Удельная электропроводность, мкСм/см	3,5–9,5
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 9,0
	рН	9,1–9,5
Насыщенный пар	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,2
	Na, мкг/кг	< 2
Перегретый пар, пар промпрегрева	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,2
	Na, мкг/кг	< 2
Добавочная вода	Удельная электропроводность, мкСм/см	< 0,1

²Не используется ступенчатое испарение

10.5. Использование комплексонов для коррекции водно-химического режима барабанных котлов

Фосфатная обработка котловой воды позволяет получать в котловой воде фосфатно-кальциевый шлам, который выводится с продувкой. Но наличие шлама в котловой воде, особенно в застойных зонах, может привести к его прикипанию к теплопередающим поверхностям (образование железофосфатных накипей) и к подшламовой коррозии, в частности, фосфатно-кислотной, что является недостатком фосфатирования. Кроме того, при фосфатировании котловой воды решается вопрос предотвращения образования только кальциевых отложений.

Одним из способов предотвращения образования отложений в котлах является обработка воды комплексонами, что приводит к образованию комплексных соединений, растворенных в воде. *Комплексонами* принято называть производные α-аминокислот с содержанием в молекуле не менее двух метилкарбоксильных групп (CH₂-COOH)₂, связанных с алифатическими или ароматическими радикалами [7]. Наиболее широкое практическое применение из комплексонов нашли *этилендиаминтетрауксусная кислота* (ЭДТК) и ее соли, в частности, ее динатриевая соль (*Трилон Б*).



Комплексоны, в молекулы которых входят атомы трехвалентного азота, обладают способностью образовывать с ионами большинства металлов прочные комплексы, хорошо растворимые в воде. Уравнение такой реакции на примере Трилона Б и ионов кальция имеет вид (10.35).

Константа равновесия рассматриваемого процесса, которую называют *константой нестойкости* (K_n), является характеристикой прочности образующихся комплексных соединений и может быть выражена следующим образом:

$$K_n = \frac{C_{Me^{n+}} C_{Ag^-}}{C_{MeAg}}, \quad (10.36)$$

где $C_{Me^{n+}}$, C_{Ag^-} , C_{MeAg} – соответственно равновесные концентрации металла, адденда и комплексного иона.

Чем меньше константа нестойкости, тем устойчивее данное соединение. Наиболее устойчивые комплексные соединения образуются при строго определенных значениях pH, определенных для каждого иона металла (иона-комплексобразователя). На рисунке 10.12 приведен график зависимости между значением pH и константой нестойкости различных ионов с ЭДТК ($pK = -\lg K_n$).

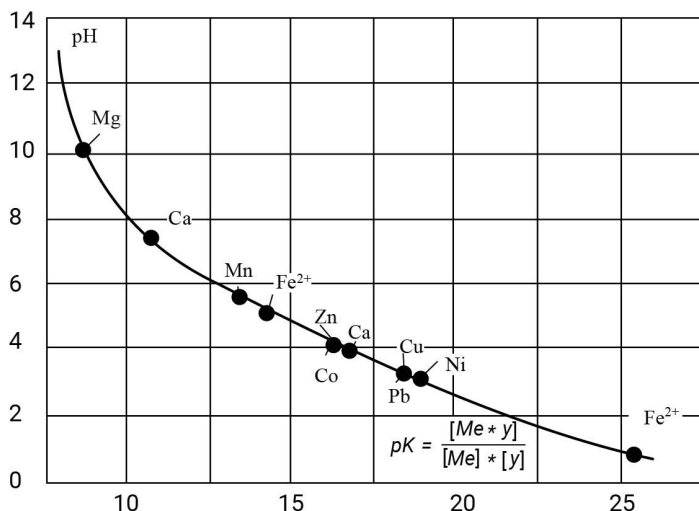


Рис. 10.12. Оптимальные значения pH для образования комплексов на основе ЭДТК для различных ионов-комплексобразователей

Из графика видно, что оптимальные значения pH для образования комплексонатов кальция и магния находятся в пределах 7,5–10. Константа нестойкости для кальция равна $10^{-10,96}$, для

магния – $10^{-8,69}$. В связи с малыми значениями констант нестойкости в присутствии комплексонов в растворе при указанных значениях pH не происходит образование твердой фазы соединений кальция и магния. Кроме того, уже образовавшаяся твердая фаза (накипь или шлам) растворяются. ЭДТК плохо растворяется в воде, поэтому для коррекции водно-химического режима используются ее соли, в основном Трилон Б. В таблице 10.9 приведены данные по растворимости этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее натриевых солей в воде.

Таблица 10.9

**Растворимость ЭДТК и ее натриевых солей
при различных температурах, г/дм³ [7]**

Соединение	Температура, °С		
	22	40	80
ЭДТК	2	2	5
Однозамещенная соль ЭДТК	14	14	21
Двухзамещенная соль ЭДТК (Трилон Б)	108	137	236
Трехзамещенная соль ЭДТК	465	465	465
Четырехзамещенная соль ЭДТК	600	590	610

Термическая устойчивость комплексонов невысока: термическое разложение Трилона Б начинается при температуре примерно 150°С и практически полностью завершается при 300°С. Термическая устойчивость комплексонов несколько выше.

Использование комплексонов для обработки котловой воды снижает коэффициент распределения продуктов коррозии железа между кипящей водой и насыщенным паром в результате перевода их из молекулярной формы в ионную (рис. 10.13). Вследствие этого снижается загрязнение насыщенного пара соединениями железа.

Этот водно-химический режим использовался на некоторых барабанных котлах среднего и высокого давлений. Были проведены также испытания комплексонового водно-химического режима на барабанных котлах сверхвысокого давления (15,5 МПа).

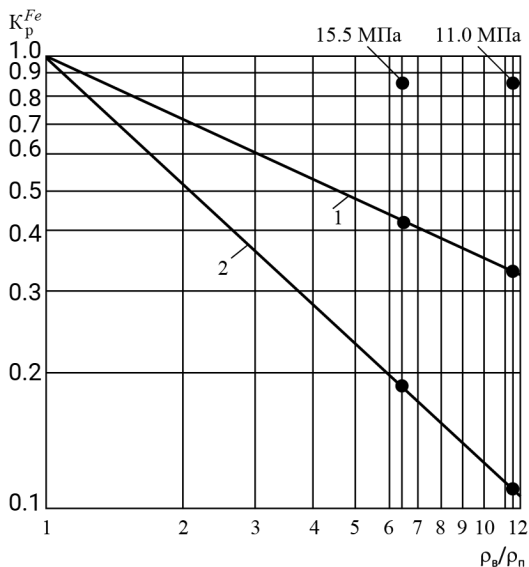


Рис. 10.13. Видимые коэффициенты распределения продуктов коррозии железа в зависимости от отношения плотностей кипящей воды и насыщенного пара
 1 – фосфатный режим; 2 – комплексный режим

На этих котлах использовался комплексонно-щелочной водно-химический режим с дозированием в воду Трилона Б и NaOH, так как термическая устойчивость четырехзамещенной соли ЭДТК выше, чем Трилона Б (рис. 10.14).

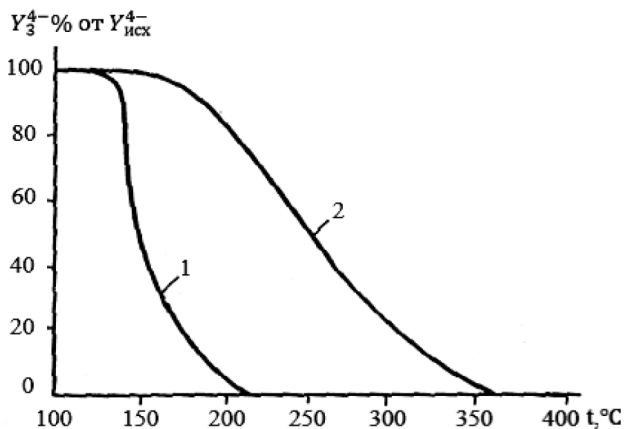


Рис. 10.14. Влияние температуры на термическую стойкость ЭДТК
 1 – pH = 4,5; 2 – pH = 10,4

Проведенные испытания показали, что толщина отложений при комплексонно-щелочном водно-химическом режиме значительно меньше, чем при фосфатном (рис. 10.15). Существенно отличается и пористость отложений: при комплексонно-щелочном водно-химическом режиме пористость наружного слоя была равна 41 – 63 %, а внутреннего – 6 – 18 %; при фосфатном водно-химическом режиме соответственно – 85 – 89 % и 10 – 27 %. При комплексонно-щелочном водно-химическом режиме внутренний слой отложений состоял практически только из магнетита.

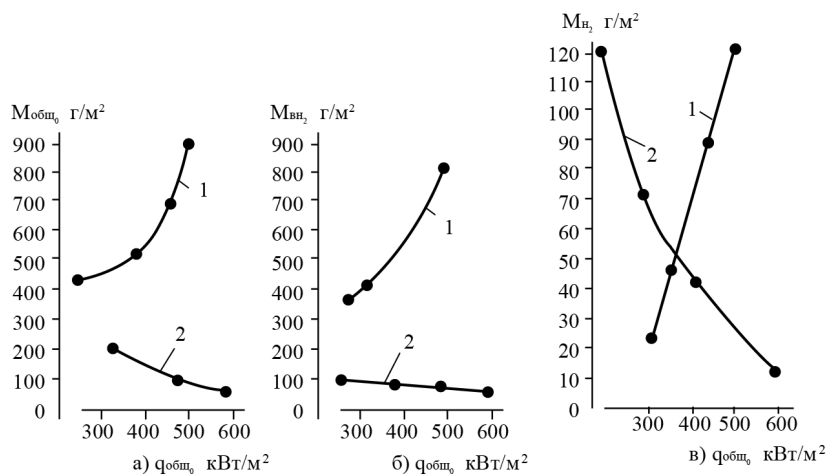


Рис. 10.15. Зависимость удельного количества отложений в экранных трубах котла ТГМ-96 после 10000 ч эксплуатации:

1 – фосфатный режим; 2 – комплексонно-щелочной режим;
а – общее; б – во внутреннем слое; в – в наружном слое

При использовании комплексонов для коррекции водно-химического режима барабанных котлов комплексон вводится в питательную воду непосредственно перед котлом, т.е. после ПВД, что позволяет обеспечить лучшее перемешивание реагента с водой. Концентрация дозируемого раствора не должна превышать 15 г/дм^3 . Стехиометрические соотношения для определения расхода комплексона, обеспечивающего связывание всех катионов в комплексные соединения могут быть рассчитаны только

для низких температур. Расход ($q_{\text{Тр.Б}}$) Трилона Б может быть рассчитан по формуле:

$$q_{\text{Тр.Б}} = 186J_{\text{пв}} + 6,3C_{\text{пв}}^{\text{Fe}} + 6C_{\text{пв}}^{\text{Cu}} + 6C_{\text{пв}}^{\text{Zn}}, \quad (10.37)$$

где $J_{\text{пв}}$ – жесткость питательной воды, мкг-экв/дм³; $C_{\text{пв}}^{\text{Fe}}$, $C_{\text{пв}}^{\text{Cu}}$, $C_{\text{пв}}^{\text{Zn}}$ – концентрации железа, меди и цинка в питательной воде, мкг/дм³.

Если дозировка комплексона производится непрерывно, то его доза, рассчитанная по уравнению (10.37) для котлов среднего давления может быть уменьшена на 30 %, а для котлов высокого давления – на 50 %. Основное назначение комплексонного водно-химического режима для котлов среднего и высокого давлений различается. При среднем давлении жесткость питательной воды больше, а глубина разложения комплексонатов железа меньше, чем при высоком давлении. Поэтому при среднем давлении основное назначение комплексонного водно-химического режима состоит в предотвращении образования отложений кальция и в меньшей степени – в защите поверхностей нагрева котла от коррозии. При высоком и сверхвысоком давлениях жесткость питательной воды низкая и основной примесью питательной воды являются продукты коррозии конструкционных материалов. Поэтому основная задача комплексонного водно-химического режима в этом случае состоит в образовании защитных пленок на поверхности металла. Этот водно-химический режим не получил широкого распространения. Связано это, прежде всего, с большим удельным расходом реагента и его высокой стоимостью.

10.6. Кислородный водно-химический режим

На зарубежных тепловых электростанциях с барабанными котлами высокого и сверхвысокого давлений используется водно-химический режим с дозированием в питательную воду кислорода.

Требования к качеству питательной и добавочной воды на ТЭС, где используется этот водно-химический режим, такие же, как и на ТЭС с прямоточными котлами. В таблице 10.10 приве-

дены нормы качества воды и пара на ТЭС с барабанными котлами для кислородного водно-химического режима, разработанные EPRI (США) [8]. В пароводяном тракте таких ТЭС в качестве конструкционных материалов может применяться только сталь; исключение представляет конденсатор, где может использоваться латунь. При кислородном водно-химическом режиме тепловая схема ТЭС с барабанными котлами должна иметь блочную обессоливающую установку (БОУ) для удаления примесей из конденсата турбины.

Таблица 10.10

Нормы качества воды и пара на тепловых электростанциях США с барабанными котлами с промежуточным перегревом пара при кислородном водно-химическом режиме [8]

Нормируемый показатель	Добавочная вода	Питательная вода	Котловая вода	Перегретый пар
Концентрация, мкг/дм ³ :				
натрия,	≤ 3		≤ 700	≤ 3
хлоридов	≤ 3		≤ 30	≤ 3
сульфатов	≤ 3		≤ 30	≤ 3
кремнекислоты	≤ 10		≤ 100	≤ 10
железа	–	≤ 5		–
меди				
общего органического углерода	≤ 300			≤ 100
кислорода	–	30 - 50	5	30 – 50
Удельная электропроводность, мкСм/см	≤ 0,1	≤ 0,15	≤ 1,5	≤ 0,15
pH	–	9,0 – 9,6	8,5 – 9,2	
Концентрация NaOH, мг/дм ³			1,0 – 1,5	

Для коррекции pH котловой воды в барабан котла дозируется щелочь (NaOH, KOH, LiOH) [9]. На рисунке 10.16 приведена схема ТЭС «Kendal» (ЮАР) с барабанными котлами, в которой используется кислородный водно-химический режим [10].

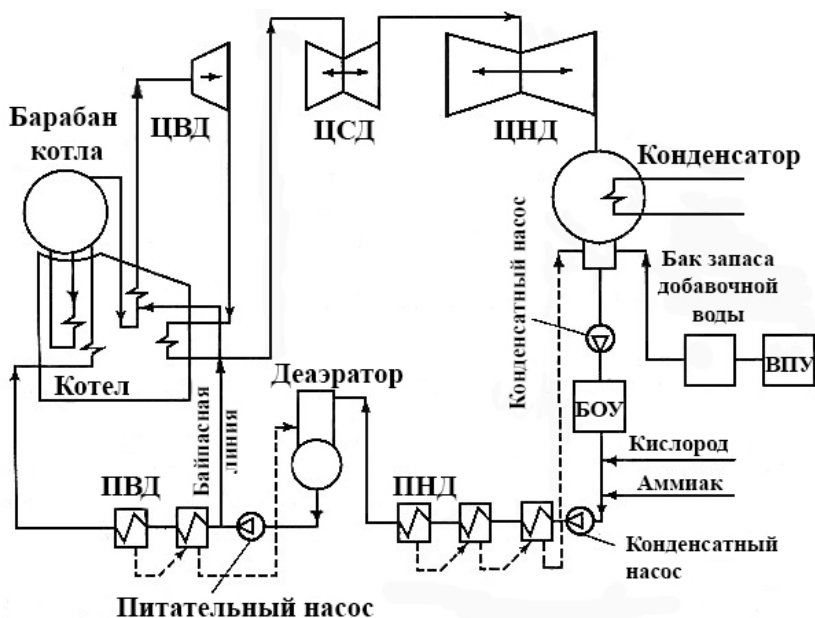


Рис. 10.16. Схема пароводяного тракта и организации кислородного водно-химического режима на ТЭС Kendal с барабанами котлами

Дозирование кислорода осуществляется на всас конденсатных насосов 2-й ступени. В эту же точку производится дозирование аммиака для поддержания рН питательной воды на уровне 8,0–8,5.

Многочисленные испытания, проведенные на ряде зарубежных ТЭС, показали, что для снижения концентрации железа после экономайзера достаточно иметь концентрацию кислорода на входе в экономайзер ~ 30 мкг/дм³. Соотношение между концентрациями кислорода на входе в экономайзер и в опускных трубах котла рекомендуется поддерживать на уровне 7:1–10:1 [11]. Переход к такому водно-химическому режиму позволил снизить концентрацию продуктов коррозии железа в воде после экономайзера с ~ 10 мкг/дм³ при гидразинно-аммиачном водно-химическом режиме до $\sim 0,5$ мкг/дм³.

Следует отметить, что перед переходом на кислородный водно-химический режим необходимо провести химическую промывку оборудования, так как при наличии отложений, в состав которых входят продукты коррозии меди, будет происходить их отмывка. В этом случае увеличится концентрация меди в паре, что приведет к заносу проточной части паровых турбин соединениями меди.

10.7. Использование полиаминов для коррекции водно-химического режима барабанных котлов

Одним из способов снижения скорости коррозии и образования отложений в пароводяных трактах ТЭС и АЭС может быть применение пленкообразующих аминов. Одним из первых реагентов такого типа, который использовался на ТЭС и АЭС, являлся *октадециламин*. В настоящее время широкое распространение в мире получили комплексные реагенты, в основе которых содержится пленкообразующий амин *олеилпропилендиамин*. В связи с тем, что этот пленкообразующий амин содержит более одной аминной группы, он является также *полиамином*. Комплексные реагенты на основе полиаминов могут дополнительно содержать и другие вещества, такие как подщелачивающие амины, эмульгаторы, восстановители и диспергаторы. *Полиаминным водно-химическим режимом* является режим, при котором качество теплоносителя регулируется комплексным реагентом на основе полиамина олеилпропилендиамина. Наиболее исследованными и нашедшими широкое применение в России и за рубежом комплексными реагентами на основе полиаминов являются реагенты Хеламин, водно-химический режим на их основе носит название хеламинный. Полиаминный водно-химический режим может быть использован вместо гидразинно-аммиачного, при этом отпадает необходимость в дозировании гидразина и аммиака в питательную воду и фосфатов в барабан котла, т.е. вместо трех реагентов дозируется один.

К другим преимуществам использования комплексных реагентов на основе плёнкообразующих аминов относятся:

- удаление существующих отложений с теплопередающих поверхностей и лопаток паровых турбин;
- снижение влияния изменений нагрузки, особенно при частых пусках/остановах на качество теплоносителя;
- упрощение процедуры проведения сухой и влажной консервации во время остановов;
- меньшая чувствительность к нарушениям режима по таким показателям, как увеличение концентрации примесей и изменение pH;
- снижение эрозионно-коррозионного износа в котлах-утилизаторах, и воздушных конденсаторах;
- снижение концентраций продуктов коррозии во время пусков;
- улучшение теплопередачи.

К рискам, связанным с применением продуктов на основе пленкообразующих аминов можно отнести:

- термическое разложение продуктов с образованием низкомолекулярных органических кислот;
- недостаточное количество научных исследований и знаний по комплексным реагентам;
- недостаточные знания по влиянию комплексных реагентов на работу установок конденсатоочистки и обратного осмоса;
- риски, связанные с передозировкой.

Пленкообразующие амины состоят из полярных молекул и имеют строгую ориентацию по отношению к поверхности металла благодаря свободным электронным парам групп NH. Молекулы, содержащие несколько аминогрупп (полиамины), имеют более прочную связь с поверхностью металла по сравнению с моноаминами (октадециламин). Слой, который образуется на поверхности металла, является барьером по отношению к таким коррозионно-активным примесям, как хлориды, сульфаты, углекислота и др. Гидрофобные группы молекул пленкообразующих аминов делают поверхность не смачиваемой водой. Этот слой остаётся на поверхности металла некоторый период времени и

после прекращения дозирования реагента, что позволяет использовать их для консервации оборудования.

Комплексные реагенты на основе полиаминов обладают моющими свойствами. На рисунке 10.17 представлены образцы труб котла до и после обработки Хеламином. Видно, что до обработки на поверхности металла была толстая и пористая пленка магнетита, которая отделялась от поверхности. После дозирования на поверхности образовалась тонкая, менее пористая пленка, которая препятствовала протеканию процессов коррозии и уменьшала риск водородного охрупчивания металла.

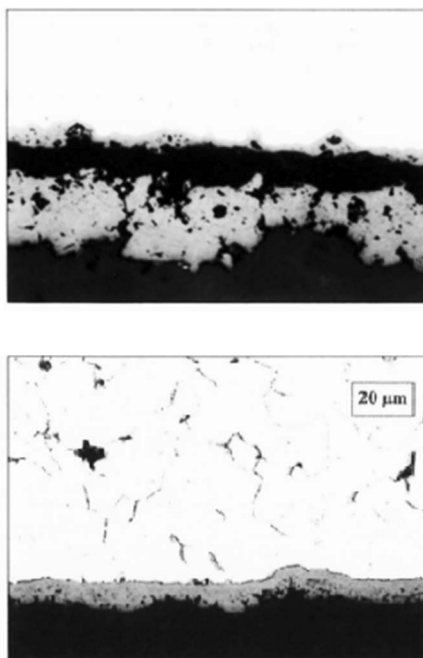


Рис. 10.17. Поверхности труб (а) котла до обработки Хеламином (б) трубы котла через 8 месяцев обработки Хеламином [12,13]

Пленкообразующие амины имеют щелочные свойства, но в связи с их низкой концентрацией в составе комплексных реагентов, они не оказывают значительного влияния на величину рН теплоносителя. Регулирование рН теплоносителя достигается

преимущественно подщелачивающими аминами (моноэтаноламин, циклогексиламин, морфолин и др.), которые входят в состав комплексных реагентов.

На рисунке 10.18 представлены графические зависимости рН от концентрации различных корректирующих реагентов в водном растворе при температуре 25 °С [14], из которых следует, что при одной и той же концентрации комплексный реагент Хеламин является более слабым основанием, чем аммиак и морфолин.

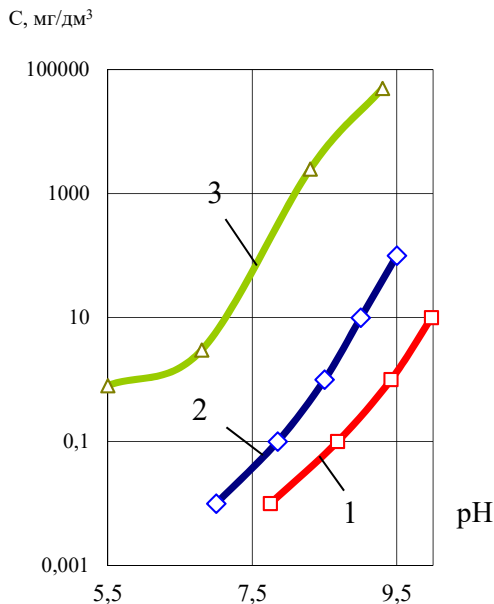


Рис. 10.18. Влияние концентрации морфолина, аммиака и Хеламина на рН раствора:

1 – морфолин, 2 – аммиак, 3 – Хеламин [14]

При повышенной температуре происходит частичное разложение комплексных реагентов. Степень и продукты термоллиза зависят от состава их компонентов. Реагенты Хеламин [15] разлагаются с образованием аммиака, октадециламина, замещенных диаминов и незначительного количества (<<1%) низкомолекулярных органических кислот (преимущественно уксусной и муравьиной). При температурах выше 350 °С происходит термоллиз Хеламина с выделением водорода [12,13].

Пленкообразующие амины относятся к летучим соединениям, поэтому при парообразовании они в соответствии с коэффициентом распределения переходят из кипящей воды в насыщенный пар. Состав комплексных реагентов на основе полиаминов влияет на характер изменения их коэффициентов распределения при изменении давления. С паром они поступают в турбину и образуют на ее поверхности защитную пленку, которая приводит к снижению скорости коррозии конструкционных материалов в паровой среде и в конденсате. При этом важно учитывать влияние комплексных реагентов и продуктов их разложения на рН первичного конденсата и не допускать его снижения ниже величины рН основного конденсата.

Экспериментальные исследования и опыт эксплуатации показывают, что при полиаминном водно-химическом режиме снижается концентрация железа в пароводяном тракте, уменьшается время, необходимое для достижения требуемого качества воды и пара при пуске оборудования. Это обстоятельство особенно важно при частых пусках и остановках и работе оборудования в пиковом режиме.

Скорость коррозии углеродистой стали и скорость выноса продуктов коррозии с поверхности образцов в диапазоне температур 25 – 98 °С (вода недогретая до кипения) снижалась при увеличении концентраций Хеламина (рис. 10.19) [16].

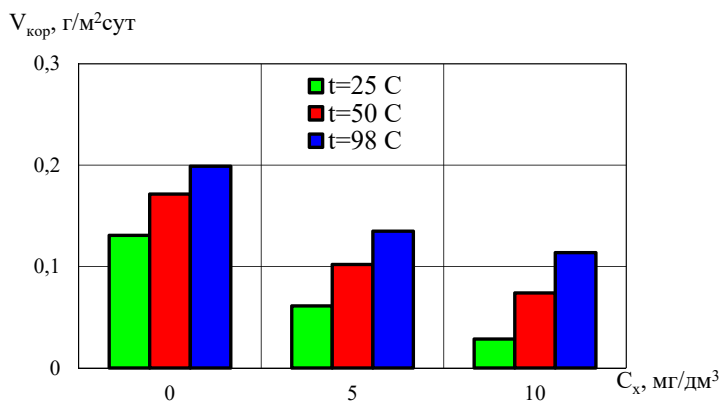


Рис. 10.19. Влияние концентрации Хеламина на скорость коррозии стали 20 при различных температурах

При дозировании Хеламина в кипящую воду, скорость коррозии углеродистой стали также снижалась с увеличением концентрации реагента.

При концентрациях кислорода в воде 25 и 250 мг/дм³ в присутствии Хеламина скорость коррозии углеродистой стали была практически одной и той же (рис. 10.20). [17]. Для сравнения, на том же рисунке приведены данные о влиянии природной органики на скорость коррозии углеродистой стали в воде при той же концентрации, что и концентрация Хеламина. Из приведённых данных следует, что при аммиачном и кислородно-аммиачном ВХР в присутствии природных органических примесей скорость коррозии углеродистой стали значительно выше, чем в присутствии Хеламина.

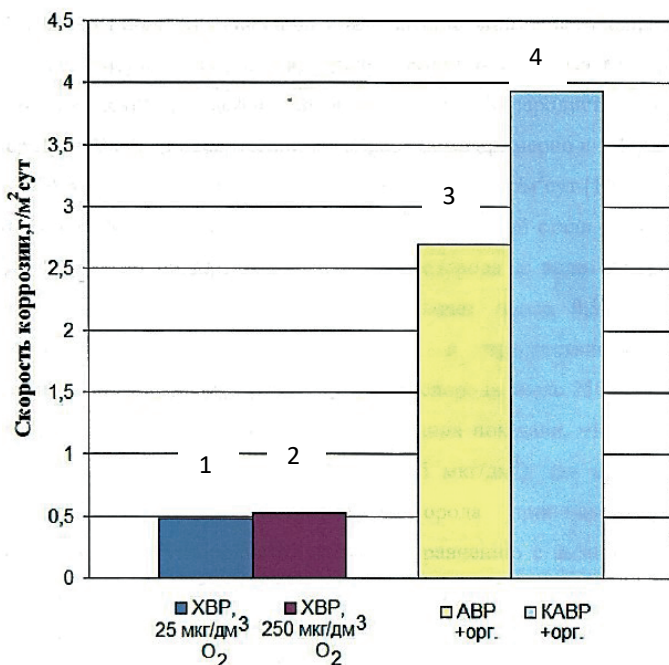


Рис. 10.20. Скорость коррозии углеродистой стали [17]:

- 1 – хеламинный ВХР с концентрацией кислорода 25 мкг/дм³;
- 2 – хеламинный ВХР с концентрацией кислорода 250 мкг/дм³;
- 3 – аммиачный ВХР в присутствии органических примесей в концентрации 5 мг/дм³;
- 4 – кислородно-аммиачный ВХР в присутствии органических примесей в концентрации 5 мг/дм³

Таблица 10.11

**Нормируемые значения качества теплоносителя для энергопредприятий
с барабанными энергетическими котлами давлением до 16 МПа при ПАВР**

Показатель	наличие сплавов на основе меди в КПП				отсутствие сплавов на основе меди в КПП					
	Конденсат	Питательная вода	Котловая вода		Насыщенный и перегретый пар	Добавочная вода	Конденсат	Питательная вода	Котловая вода	
			ч.о.	с.о.					ч.о.	с.о.
аэ, мкСм/см		в соотв. с рН	в соотв. с рН ⁽⁵⁾	в соотв. с рН	в соотв. с рН	в соотв. с рН	в соотв. с рН	в соотв. с рН	в соотв. с рН	в соотв. с рН
ан, мкСм/см	≤1	≤1		≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1
рН	8,9-9,3	9,0-9,3	8,9-9,6 ⁽¹⁾	≤10,5 ⁽²⁾	> 8,5	9,0-9,6	8,9-9,6 ⁽¹⁾	9,0-9,6	8,9-9,6 ⁽¹⁾	≤10,5 ⁽²⁾
Растворенный кислород, мкг/дм ³	≤20	≤10								
Общая жесткость, мкг-экв/дм ³	≤1	≤1								
Fe, мкг/дм ³	≤20	≤20		≤20	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20
Cu, мкг/дм ³	≤5	≤5 ⁽³⁾			≤5	≤5	-	-	-	

Окончание табл. 10.11

Показатель	наличие сплавов на основе меди в КПП				отсутствие сплавов на основе меди в КПП								
	Конденсат	Питательная вода	Котловая вода		Насыщенный и перегретый пар	Добавочная вода	Конденсат	Питательная вода	Котловая вода		Насыщенный и перегретый пар	Добавочная вода	
			ч.о.	с.о.			ч.о.	с.о.				ч.о.	с.о.
SiO ₂ , мкг/дм ³		≤30 ⁴⁾	≤300 ⁴⁾	≤1000 ⁴⁾	≤15	≤50	≤300 ⁴⁾	≤1000 ⁴⁾	≤30	≤50	≤15	≤50	≤50
Na, мкг/дм ³		≤50			≤5	≤50			≤50		≤5	≤50	
Аммиак, мг/дм ³	≤1	≤1							–	–			
Полиамины/ КР	~20÷100 мкг/дм ³ олеилпропилендиамин или в пересчете на реагент согласно рекомендациям поставщика ⁵⁾				~20÷100 мкг/дм ³ олеилпропилендиамин или в пересчете на реагент согласно рекомендациям поставщика ⁵⁾				~20÷100 мкг/дм ³ олеилпропилендиамин или в пересчете на реагент согласно рекомендациям поставщика ⁵⁾				

¹⁾ допускается дополнительная подача NaOH для поддержания pH котловой воды чистого отсека

²⁾ не допускается снижение pH котловой воды солевого отсека ниже pH котловой воды чистого отсека

³⁾ в воде перед деаэратором

⁴⁾ нормируемые значения могут быть скорректированы по результатам тепло-химических испытаний

⁵⁾ Концентрации полиаминов могут быть выражены как в мкг/дм³ полиаминов (олеилпропилендиамин) или в пересчете на тот или иной реагент. Содержание полиаминов в теплоносителе должно составлять ~20÷100 мкг/дм³. В большинстве случаев, концентрация полиаминов измеряется в пересчете на мг/дм³ товарного реагента. Требуемое содержание реагента в пароводяном тракте ТЭС зависит от концентрации полиаминов в реагенте, а также от влияния реагента на теплоэнергетическое оборудование (скорость коррозии конструкционных материалов при температурах теплоносителя, влияние на ионообменные смолы и др.). Нормируемые значения и результаты соответствующих исследований должны быть предоставлены поставщиком реагента. Для реагентов Хеламин, рекомендуемое содержание полиаминов составляет ~1÷5 мг/дм³ в пересчете на Хеламин. Допускается превышение указанных значений в периоды повышенных дозировок с целью консервации оборудования

Влияние Хеламина и других реагентов на основе полиаминов на скорость коррозии латуни зависит от их концентрации: при увеличении концентрации Хеламина до 5 мг/дм³ скорость коррозии латуни Л-68 и скорость выноса продуктов с поверхности металла снижались; при дальнейшем повышении концентрации Хеламина до 10 мг/дм³ эти показатели увеличивались (рис. 10.21) [16]. Исходя из этих данных можно сделать вывод, что при наличии в пароводяном тракте сплавов на основе меди концентрации Хеламина не должны превышать 5 мг/дм³.

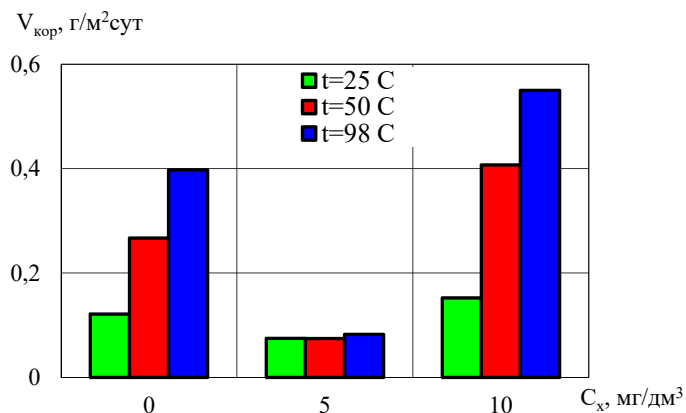


Рис. 10.21. Влияние концентрации Хеламина на скорость коррозии латуни при различных температурах

Комплексные реагенты на основе полиаминов могут снижать обменную емкость катионитов, и степень этого влияния будет зависеть от концентрации полиаминов в составе реагента: чем выше концентрация полиаминов, тем сильнее снижается обменная емкость катионита. При регенерации обменная емкость катионитов восстанавливается. Проведенные исследования показали, что реагенты Хеламин практически не влияют на обменную емкость анионитов, чья обменная емкость также восстанавливается при регенерации [18].

Одной из проблем при использовании комплексных реагентов для коррекции ВХР является отсутствие надёжной и простой методики для определения общей концентрации аминов и концентрации плёнкообразующих аминов в теплоносителе.

Наиболее широкое применение получили методы на основе экстракции полиамина с последующим титрованием (полиамин-тесты) или методики с применением ксантеновых красителей (такие как Бенгальский Розовый и Эозин).

В большинстве случаев рекомендуемая концентрация полиаминов в теплоносителе находится на нижнем пределе чувствительности данных методик и ниже. Более точные методики с использованием хроматографов потребовали бы значительных затрат на оборудование.

Нормируемые значения качества теплоносителя для барабанных энергетических котлов при полиаминном водно-химическом режиме зависят от их давления. В таблице 10.11 приведены нормируемые значения качества теплоносителя для ТЭС с барабанными энергетическими котлами давлением до 16 МПа. Для барабанных энергетических котлов давлением до 7 МПа нормируемые значения качества теплоносителя могут быть скорректированы в соответствии с разработанными отраслевыми стандартами, с учетом требований производителей оборудования и результатов тепло-химических испытаний.

10.8. Реагенты, используемые для уменьшения количества отложений продуктов коррозии железа и меди в барабанных котлах

10.8.1. Применение гексаметофосфата натрия

Одним из реагентов, который может применяться для уменьшения количества отложений, состоящих из продуктов коррозии железа, является гексаметофосфат натрия (Na_3PO_3)₆. Экспериментальные исследования и промышленные испытания показали, что при дозировании этого реагента в котловую воду в 4–5 раз уменьшается скорость образования отложений продуктов коррозии железа на теплопередающих поверхностях (рис. 10.22).

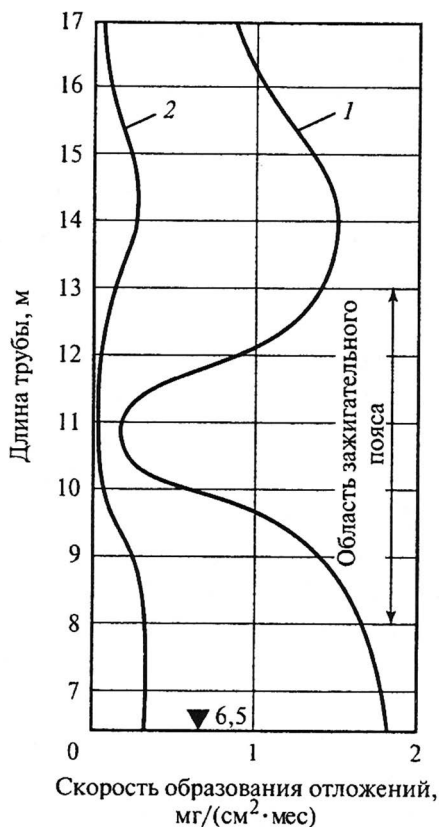


Рис. 10.22. Изменение скорости образования отложений продуктов коррозии железа по высоте экранной трубы:

- 1 – при дозировании тринатрий фосфата;
- 2 – при дозировании гексаметофосфата

Распределение отложений продуктов коррозии железа по высоте экранных труб при дозировании гексаметофосфата более равномерно, чем при дозировании тринатрийфосфата и практически не зависит от тепловой нагрузки (рис. 10.23).

При дозировании в котловую воду тринатрийфосфата образование медных отложений начиналось при тепловых нагрузках 170–200 кВт/м², а при дозировании гексаметофосфата натрия – лишь при тепловых нагрузках, превышающих 400 кВт/м² (рис. 10.24).

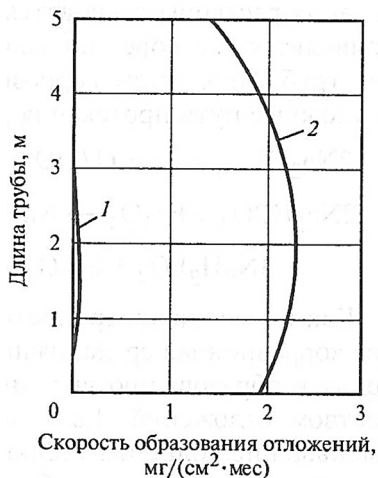


Рис. 10.23. Изменение скорости образования отложений продуктов коррозии меди по длине экранной трубы второй ступени испарения:

- 1 – при дозировании гексаметофосфата натрия;
- 2 – при дозировании тринатрий фосфата

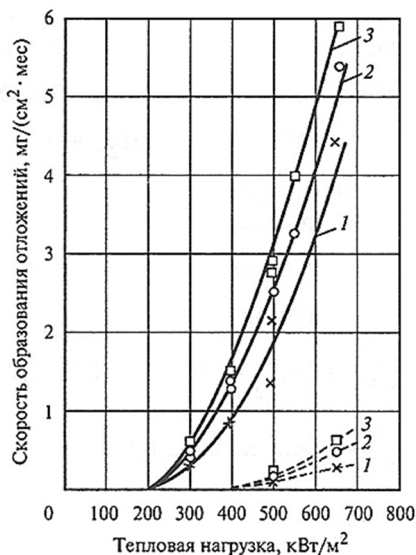


Рис. 10.24. Зависимости скорости образования отложений продуктов коррозии меди от тепловой нагрузки:

- - - - при дозировании гексаметофосфата натрия;
- — — при дозировании тринатрийфосфата

Примечание: 1,2 и 3 – ступени испарения.

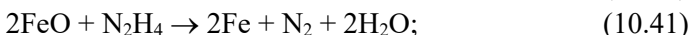
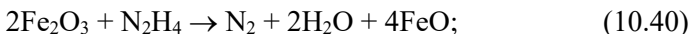
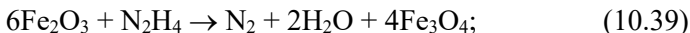
При использовании гексаметофосфата натрия для коррекции качества котловой воды необходимо учитывать то обстоятельство, что этот реагент в воде подвергается гидролизу с образованием мононатрийфосфата:



В результате щелочность котловой воды снижается, и pH может достичь значения, меньшего 7,0. Поэтому, если котлы подпитываются обессоленной водой, гексаметофосфат натрия необходимо дозировать в смеси с едким натром: на каждый грамм PO_4^{3-} , вводимый в виде гексаметофосфата натрия, необходимо ввести 0,42 г NaOH для нейтрализации до динатрийфосфата и 0,84 г NaOH для нейтрализации до тринатрийфосфата.

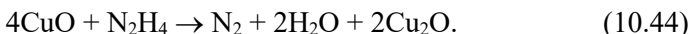
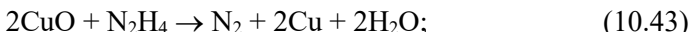
10.8.2. Применение гидразина для предотвращения железоокисного накипеобразования

Одним из эффективных способов снижения интенсивности образования отложений продуктов коррозии железа на теплопередающих поверхностях теплоэнергетического оборудования является использование гидразина. Гидразин, являясь сильным восстановителем, при взаимодействии с оксидами железа высшей валентности переводит их в оксиды низшей валентности и даже восстанавливает до металлического железа в соответствии со следующими реакциями:



Таким образом, Fe_2O_3 может восстанавливаться до FeO или до Fe, которые не образуют отложений, а находятся в котловой воде в виде шлама и выводятся из котла с продувкой. Эти процессы протекают при температурах 100–300 °С.

Оксиды меди также восстанавливаются гидразином до закиси меди (Cu_2O) и до металла:



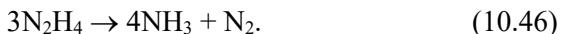
При вводе гидразина в питательную воду котлов с целью снижения концентрации кислорода и предотвращения образования отложений продуктов коррозии железа и меди его концентрация $C_{N_2H_4}^{п.в.}$ может быть рассчитана по формуле:

$$C_{N_2H_4}^{п.в.} = 2C_{O_2}^{п.в.} + 1/2C_{Fe}^{п.в.} + 1/2C_{Cu}^{п.в.}, \quad (10.45)$$

где $C_{O_2}^{п.в.}$, $C_{Fe}^{п.в.}$, $C_{Cu}^{п.в.}$ – концентрации соответствующих примесей в питательной воде.

Для ТЭЦ, где добавок воды значителен, и особенно, если имеется большое количество конденсата, возвращаемого с производства, концентрацию гидразина рекомендуется поддерживать равной 0,10–0,15 мг/дм³.

Ввод гидразина можно осуществлять как в питательную, так и в котловую воду. При гидразинной обработке котловой воды гидразин целесообразно дозировать вместе с раствором тринарийфосфата. При вводе гидразина в воду часть его разлагается в соответствии с реакцией:



Скорость этой реакции зависит от таких факторов, как температура, рН и присутствие катализаторов. Согласно данным [19] продолжительность полураспада гидразина ($\tau/2$) уменьшается с повышением температуры:

$t, ^\circ C$	60	200	250	300
$\tau/2, c$	307,7	41,0	6,5	1,5

Скорость взаимодействия гидразина с кислородом, оксидами железа и меди выше скорости его разложения. Поэтому, если гидразин останется в воде после его взаимодействия с кислородом, продуктами коррозии железа и меди, он будет разлагаться с выделением аммиака. Данные, полученные в промышленных условиях ($t = 325 ^\circ C$, $p = 12,5$ МПа, $pH = 9,5$), показали, что через 15 мин. концентрация гидразина составляла примерно 1 % исходной [20]. Несмотря на высокие скорости разложения, вероятность присутствия гидразина в паре сохраняется. Вследствие того, что гидразин является канцерогеном, при его использовании для коррекции водно-химического режима запрещено использовать отборный пар для пищевых предприятий.

Контрольные вопросы и задачи

1. Чем отличаются барабанные котлы от прямоточных?
2. Какие физико-химические процессы протекают в пароводяном тракте барабанных котлов и к чему они приводят?
3. Что такое «сухой» насыщенный пар; образуется ли он в барабане котла?
4. Какие водно-химические режимы используются на барабанных котлах, работающих при различных давлениях?
5. Какие реагенты применяются для коррекции качества котловой воды?
6. Различаются ли требования к качеству питательной воды для барабанных котлов при фосфатировании котловой воды и при использовании NaOH?
7. Какие требования предъявляются к качеству добавочной и питательной воды при кислородном водно-химическом режиме барабанных котлов?
8. Какие процессы протекают в пароводяном тракте при использовании комплексонного водно-химического режима?
9. Что такое полиаминный водно-химический режим и какие процессы протекают на поверхности металла при использовании этого режима?
10. Какие преимущества полиаминного водно-химического режима перед режимом с дозированием фосфатов в котловую воду?
11. Какие реагенты и почему применяются для уменьшения количества отложений продуктов коррозии железа и меди на теплопередающих поверхностях?
12. Почему на ТЭС с барабанными котлами используется ступенчатое испарение и как оно влияет на качество пара и величину продувки?
13. Определить концентрацию Na_3PO_4 , необходимую для создания рН воды 10 при температуре 25 °С. Константы диссоциации H_3PO_4 равны: по первой ступени $4,4 \cdot 10^{-3}$; по второй ступени $6,2 \cdot 10^{-8}$; по третьей ступени $7,6 \cdot 10^{-13}$.

Ответ: концентрация $\text{Na}_3\text{PO}_4 = 72 \text{ мкг/дм}^3$.

14. Рассчитать рН воды при 25 °С, если в нее дозируется Na_3PO_4 , и концентрация фосфатов составляет 6 мг/дм³. Как изменится рН воды, если в воду дозировать NaH_2PO_4 с той же концентрацией?

15. *Ответ: рН воды снизится с 11,1 до 6,0*

16. В воду дозируется Na_3PO_4 в концентрации 12 мг/дм³. В воде содержатся хлориды, сульфаты и нитраты в концентрациях соответственно 0,3; 0,5 и 0,1 мг/дм³. Рассчитать соотношение между Na и PO_4 .

Ответ: 2,84

Список использованной литературы

1. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации Минэнерго России. – М.: СПО ОРГРЭС, 2003.

2. Dooley, R.B., Bursik A. Caustic Gouging / R.B. Dooley, A. Bursik // PowerPlant Chemistry. – 2010. – № 12. – Р. 188–192.

3. Петрова, Т.И. Нормы качества воды и пара на тепловых электростанциях, разработанные международной ассоциацией по свойствам воды и водяного пара (МАСВП) для барабанных котлов и котлов-утилизаторов на ТЭС при использовании фосфатов и NaOH для обработки котловой воды / Т.И. Петрова, К.А. Орлов, Р.Б. Дули // Теплоэнергетика. – 2017 – №1. – С. 72–79.

4. The ASME Handbook on Water Technology for Thermal Power Systems/Editor-in chief P. Cohen//ASME, NewYork, 1989.

5. Дули, Р.Б. Значение защитной оксидной плёнки для предотвращения повреждений котельных труб на тепловых электростанциях. автореф. дисс. ... докт. техн. наук. – М., 1996.

6. International Association for the Properties of Water and Steam, Technical Guidance Document: Steam Turbine Operation (2013).

7. Маргулова, Т.Х. Водные режимы Тепловых и атомных электростанций/Т.Х. Маргулова, О.И. Мартынова. – М.: Высшая школа, 1987.

8. Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: Oxidation Treatment //EPRI TR – 102285. EPRI Palo Alto, USA, 1994.

9. Hydroxide for Conditioning the Boiling Water of Drum – Type Boilers//EPRI TR - 104007/ EPRI, PaloAlto USA 1995.

10. Dedekind I. Oxygenated Feed Water at the World's Largest Fossil Fired Power Plant/I. Dedekind, J. Aspden, K.Galt, D.Dalgetty//Proc. Sixth International Conference on Fossil Plant Cycle Chemistry . June 27 – 29, 2000 P.4.1 – 4.11.

11. Oxygenated Treatment in a 300MW Drum Type //Proc. Sixth International Conference on Fossil Plant Cycle Chemistry . June 27 – 29, 2000 P.5.1 – 5.12.

12. Roothoof, R. The Behavior of Certain Conditioning Agents in a Boiler at High Temperature / R. Roothoof, R. de Caluwe R., G. Bohnsack // Proceedings Fifth International Conference on Fossil Plant Cycle Chemistry, Interaction of Non-Iron-Based Materials with Water and Steam. 1997. – EPRI. Palo Alto. CA., EPRI TR-108459. – 1997. – P.4.11 – 4.32.

13. Roofthoof, R. Conditioning of Water-Steam Cycles with a Mixture of Polyamines and Polyacrylates / R. Roofthoof, M. Eyckmans, K. Verheyden // International Journal for Electricity and Heat Generation. VGB PowerTech. – 2001. – V.81. – Is. 3. – P. 83 – 86.

14. Воронов, В.Н. Водно-химические режимы ТЭС и АЭС / В.Н. Воронов, Т.И. Петрова. – М.: Издательский дом МЭИ, 2009.

15. Frahne, D. Formation of Polyamine Films on Iron Surfaces under Power Plant Conditions – Laboratory Investigations / D. Frahne, T. Blum // Power Plant Chemistry. – 2006. – 8(1). – P. 21–30.

16. Фурунджиева, А.В. Изучение влияния органических соединений на коррозию углеродистой стали и латуни в тракте ТЭС с барабанными котлами: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – М.: МЭИ, 2004.

17. Николаев, П.А. Изучение влияния плёнкообразующего амина на коррозию сталей в жидкой среде при высоких температурах и в зоне фазового перехода паровых турбин: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – М.: МЭИ, 2007.

18. Дяченко, Ф.В. Изучение влияния полиаминного водно-химического режима на работу котлов высокого и сверхвысокого давления: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – М.: МЭИ, 2020.

19. Акользин, П.А. Применение гидразина на электростанциях / П.А. Акользин, Н.М. Михайлов // Теплоэнергетика. – 1965. – № 10.

20. Стырикович, М.А. Процессы генерации пара на тепловых электростанциях / М.А. Стырикович, О.И. Мартынова, З.Л. Миропольский. – М.: Энергия, 1969.

Глава 11. ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ С ПАРОГАЗОВЫМИ УСТАНОВКАМИ

11.1. Основные тепловые схемы парогазовых установок

В настоящее время для выработки электроэнергии и получения тепла все более широкое применение находят тепловые электростанции с *парогазовыми установками* (ПГУ). На таких ТЭС производство электроэнергии осуществляется при использовании газовых и паровых турбин.

Необходимость развития ТЭС с парогазовыми установками в современных условиях диктуется следующими факторами: повышение маневренности работы оборудования с уменьшением времени, необходимого для пуска и останова, например, в выходные дни или ежедневно. Использование ТЭС с парогазовыми установками позволяет снизить стоимость электроэнергии, упрощает эксплуатацию оборудования и повышает ее надежность. При использовании ПГУ увеличивается КПД ТЭС до 58 – 60 % [1]. Обычно на установках такого типа 2/3 электрической энергии производится на газовой турбине, 1/3 – на паровой.

Газ после газовой турбины поступает в *котел-утилизатор* (КУ), в котором он используется в качестве топлива. В схеме ПГУ в КУ возможно использование одного, двух или трех контуров различных параметров, возможно сочетание барабанных и прямоточных контуров. На рис. 11.1 и 11.2 приведены схемы ТЭС с ПГУ с различными типами контуров в КУ.

Испарительные части контуров КУ могут иметь как горизонтальное (рис. 11.3), так и вертикальное (рис. 11.4) расположение труб.

Контуров барабанных КУ могут быть как с естественной, так и с принудительной циркуляцией. КУ работают в широком диапазоне давления пара – от 0,5 до 16,0 МПа. Обычно контуры низкого давления работают при давлении 0,5 – 1,0 МПа и температуре пара до 320 °С, а высокого давления – при 5,0 – 16,0 МПа и температуре пара до 565 °С.

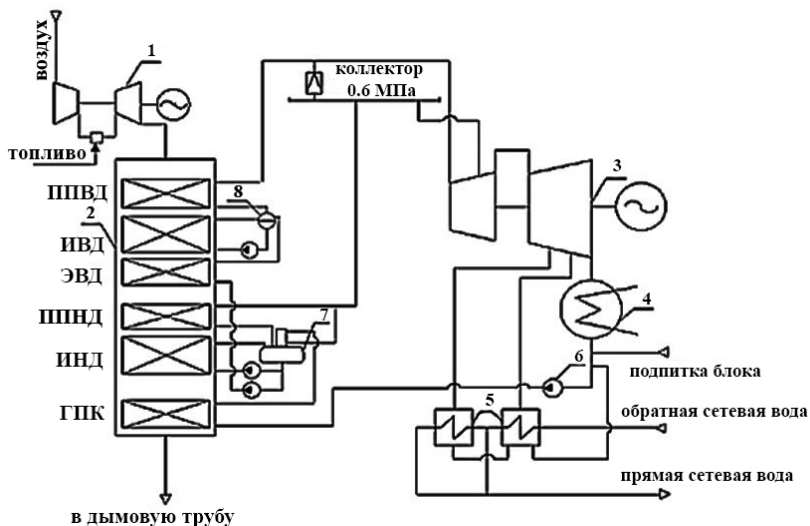


Рис. 11.1. Тепловая схема энергоблока ПГУ-450 с 2-х контурным барабанным котлом-утилизатором
 1 – газовая турбина; 2 – котел-утилизатор; 3 – паровая турбина;
 4 – конденсатор; 5 – сетевые подогреватели; 6 – КЭН;
 7 – барабан НД-деаэратор; 8 – барабан ВД

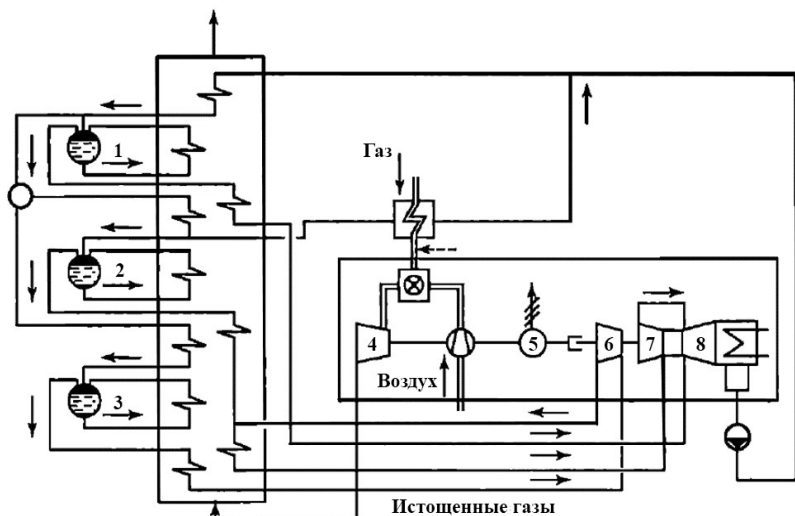
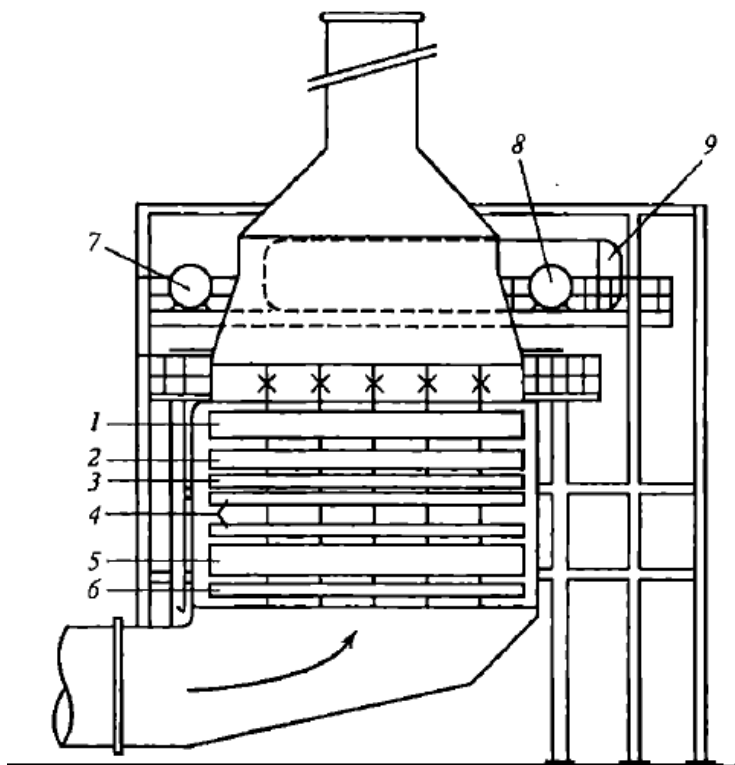
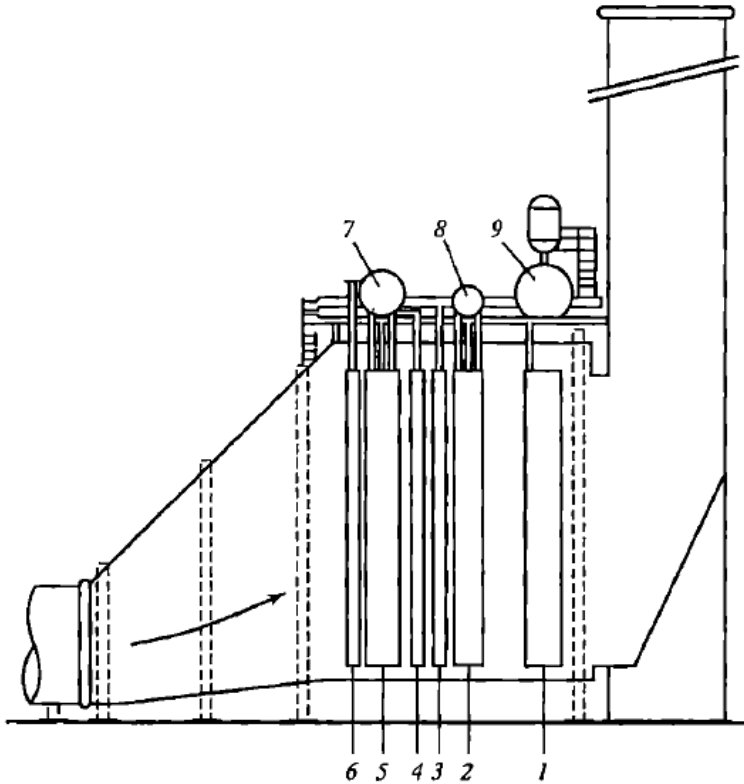


Рис. 11.2. Принципиальная схема ТЭС с 3-х контурным котлом-утилизатором
 1, 2, 3 – контуры соответственно высокого, среднего и низкого давлений;
 4 – газовая турбина; 5 – электрогенератор; 6, 7, 8 – цилиндры высокого, среднего и низкого давлений соответственно паровой турбины



**Рис. 11.3. Котёл – утилизатор
с горизонтальным расположением труб**

- 1 – подогреватель; 2 – испарительный контур котла-утилизатора низкого давления; 3 – пароперегреватель контура котла-утилизатора низкого давления; 4 – экономайзер контура котла-утилизатора высокого давления; 5 – испарительный контур котла-утилизатора высокого давления; 6 – пароперегреватель контура котла-утилизатора высокого давления; 7 – барабан котла-утилизатора высокого давления; 8 – барабан котла-утилизатора низкого давления; 9 – бак запаса питательной воды



**Рис. 11.4. Котёл-утилизатор
с вертикальным расположением труб**

- 1 – подогреватель; 2 – испарительный контур котла-утилизатора низкого давления; 3 – пароперегреватель контура котла-утилизатора низкого давления; 4 – экономайзер контура котла-утилизатора высокого давления; 5 – испарительный контур котла-утилизатора высокого давления; 6 – пароперегреватель контура котла-утилизатора высокого давления; 7 – барабан котла-утилизатора высокого давления; 8 – барабан котла-утилизатора низкого давления; 9 – бак запаса питательной воды

Одна из перспективных схем ПГУ, разработанная Институтом электроэнергетики США (EPRI) [2], предусматривает использование двух типов контуров в КУ: барабанного при низком давлении и прямоточного при высоком давлении (рис. 11.5).

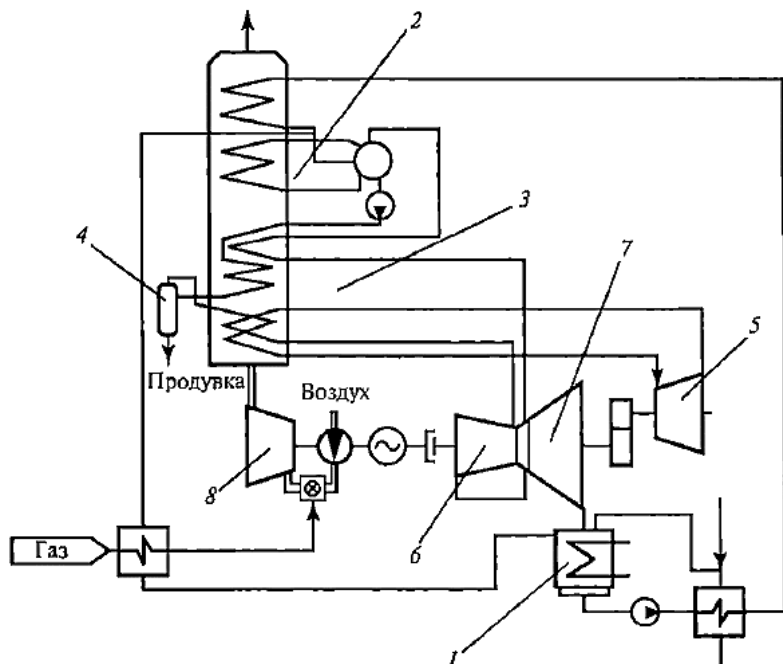


Рис. 11.5. Принципиальная схема ПГУ с 2-х контурным КУ:
 контур низкого давления с барабанным котлом,
 контур высокого давления - с прямоточным котлом

- 1 – конденсатор; 2 – контур низкого давления КУ;
 3 – контур высокого давления КУ; 4 – сепаратор влаги;
 5, 6, 7 – цилиндры высокого, среднего и низкого давлений паровой турбины

Конденсат пара после конденсатора паровой турбины поступает в экономайзер контура низкого давления, откуда вода направляется в деаэратор, который одновременно является барабаном контура низкого давления. Образующийся насыщенный пар из контура низкого давления поступает в пароперегреватель, после которого направляется в соответствующую часть паровой турбины. Котловая вода из барабана контура низкого давления направляется в экономайзер контура высокого давления, а затем –

в прямоточный котёл. Насыщенный пар из контура высокого давления поступает в пароперегреватель этого контура, а затем направляется в турбину.

Основными конструкционными материалами для КУ являются углеродистая, низколегированная и нержавеющая стали. Для изготовления трубок конденсаторов предпочтительно использовать титан или нержавеющую сталь. Не рекомендуется применять сплавы на основе меди, так как продукты коррозии этих сплавов, в частности, медь, отлагаются на поверхности проточной части паровых турбин.

11.2. Водно-химические режимы котлов-утилизаторов на ТЭС с ПГУ

Для подпитки КУ всех параметров должна использоваться добавочная вода высокого качества. Это связано с тем, что в контурах КУ как низкого, так и высокого давлений циркулирует один и тот же теплоноситель. В турбину поступает пар от контуров КУ низкого и высокого давлений. Смешиваясь в проточной части паровой турбины, общий поток пара поступает в конденсатор. Поэтому схема подготовки добавочной воды должна быть единой для всех типов контуров на данной ТЭС и соответствовать требованиям к качеству добавочной воды контуров КУ высокого давления. На зарубежных ТЭС с ПГУ предъявляются очень высокие требования к качеству добавочной воды, и ее обработка осуществляется по схеме трехступенчатого ионирования или с использованием мембранных технологий [2, 3]. В том случае, если исходная вода содержит органические примеси в высоких концентрациях, в схеме подготовки добавочной воды используются органопоглотители, например, активированный уголь. На основании опыта эксплуатации ТЭС с ПГУ Исследовательским институтом электроэнергетики (EPRI) США и фирмой VGB Германия были разработаны требования к качеству добавочной воды [3]. В таблице 11.1 и 11.2 приведены основные показатели, характеризующие качество добавочной воды, используемой для котлов на ТЭС с ПГУ.

Таблица 11.1

Качество добавочной воды для трехступенчатого котла-утилизатора на ТЭС с ПГУ [3]

Показатель	Значение
Удельная электропроводность, мкСм/см	< 0,2
Концентрация, мкг/дм ³	
SiO ₂	< 20
Na ⁺ + K ⁺	< 10
Fe	< 20
Cu	< 3
Общий органический углерод	< 300

Таблица 11.2

Качество добавочной воды для двухконтурных КУ (контур низкого давления – барабанный, контур высокого давления – прямоточный) на ТЭС с ПГУ [3]

Показатель	Значение		
	Нормальная эксплуатация	Принять меры к улучшению качества воды	Недопустимо использовать воду
Удельная электропроводность, мкСм/см:			
после ВПУ	< 0,1	0,1 – 0,2	≥ 0,2
после БЗК*	< 1	≥ 1	–
Концентрация, мкг/дм ³			
SiO ₂	< 10	10 – 20	≥ 20
Na ⁺ + K ⁺	< 10	–	–
Fe	< 20	–	–
Общий органический углерод	< 300	–	–
O ₂	насыщенный при данной температуре		

* – включает CO₂

Сравнение данных, приведенных в табл. 11.1 и 11.2 показывает, что для прямоточных контуров КУ требования к качеству добавочной воды выше, чем для барабанных контуров КУ. По некоторым параметрам требования к качеству добавочной воды как для прямо-

точных, так и барабанных контуров КУ выше, чем на ТЭС России с прямоточными котлами в соответствии с ПТЭ [4].

На зарубежных ТЭС с ПГУ используются следующие водно-химические режимы:

- аммиачный – для конденсатно-питательного тракта и обработки котловой воды;

- аммиачный – для конденсатно-питательного тракта с дозированием фосфатов или NaOH в котловую воду;

- гидразинно-аммиачный для конденсатно-питательного тракта с дозированием фосфатов или NaOH в котловую воду;

- окислительный с дозированием в питательную воду кислорода и NaOH в котловую воду.

На ТЭС с ПГУ дополнительно к указанным водно-химическим режимам используется коррекция теплоносителя комплексными реагентами на основе полиаминов (см. главу 10, раздел 7).

Если на ПГУ имеются КУ с контурами барабанного и прямоточного типа, то для барабанных контуров используется только аммиачный водно-химический режим для конденсатно-питательного тракта и для котловой воды. Для прямоточного контура КУ может быть использован как аммиачный водно-химический режим, так и окислительный. При применении окислительного водно-химического режима необходимо обеспечить очистку всего конденсата турбины [2].

В настоящее время в России отсутствуют единые нормы по качеству воды и пара для КУ на ТЭС с ПГУ, существуют лишь нормы, разработанные отдельными организациями [5,6]. Поэтому, на различных ТЭС с ПГУ, работающих на одинаковом оборудовании, требования к качеству воды и пара отличаются значительно. В настоящее время Международной ассоциацией по свойствам воды и водяного пара (IAPWS) разработаны нормы по качеству воды и водяного пара для КУ на ТЭС с ПГУ. В этих нормах учтены конструкционные особенности КУ и конструкционные материалы, из которых изготовлено оборудование. В таблицах 11.3–11.6 приведены нормы качества воды и пара, разработанные Международной ассоциацией по свойствам воды и водяного пара, приведённые в [7,8].

Таблица 11.3

**Нормы качества воды и пара при фосфатном ВХР и ВХР
с дозированием NaOH на ТЭС с ПГУ с КУ,
где подача конденсата осуществляется независимо
в контуры низкого, среднего и высокого давления**

Точка контроля	Показатель	Нормируемое значение для ВХР	
		Фосфатирование	NaOH
После КЭН	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,3	< 0,3
	Кислород, мкг/дм ³	< 10	< 10
	Na, мкг/дм ³	< 3	< 3
Вход в экономайзер	Удельная электропроводность, мкСм/см	В соответствии с рН	В соответствии с рН
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,3	< 0,3
	рН	9,2–9,8	9,2–9,8
	Кислород, мкг/дм ³	5–10	5–10
Котловая вода низкого давления (0,5 МПа)	Удельная электропроводность, мкСм/см	< 45	15–45
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 80	< 45
	рН	9,0–9,9	9,7–10,0
	Фосфаты, мг/дм ³	0,3–8,0	–
Котловая вода среднего давления (2,4 МПа)	Удельная электропроводность, мкСм/см	< 45	10–35
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 80	< 40
	рН	9,0–9,8	9,6–9,9
	Фосфаты, мг/дм ³	0,3–7,0	–
Котловая вода высокого давления (14 МПа)	Удельная электропроводность, мкСм/см	< 15	4–12
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 20	< 15
	рН	9,0–9,4	9,2–9,5
	Фосфаты, мг/дм ³	0,3–2,0	–
Насыщенный пар контура низкого давления	Na, мкг/дм ³	< 3	< 2
Насыщенный пар контура среднего давления	Na, мкг/дм ³	< 3	< 2
Насыщенный пар контура высокого давления	Na, мкг/дм ³	< 2	< 2

Окончание табл. 11.3

Точка контроля	Показатель	Нормируемое значение для ВХР	
		Фосфатирование	NaOH
Перегретый пар, пар промперегрева	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,2	< 0,2
	Na, мкг/дм ³	< 2	< 2
Добавочная вода	Удельная электропроводность, мкСм/см	< 0,1	< 0,1

Примечание: в пароводяном тракте не используются медьсодержащие сплавы; конденсатоочистка отсутствует; в качестве охлаждающей воды не используется морская или солоноватая вода; давление в контуре низкого давления 0,5 МПа, в контуре среднего давления 2,4 МПа, в контуре высокого давления 14 МПа.

Таблица 11.4

Нормы качества воды и пара при фосфатном ВХР и ВХР с дозированием NaOH на ТЭС с ПГУ с КУ, где котловая вода контура низкого давления является питательной водой для контуров среднего и высокого давления

Точка контроля	Показатель	Нормируемое значение для ВХР	
		фосфатирование	NaOH
После КЭН, вход в экономайзер	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,3	< 0,3
	Кислород, мкг/дм ³	< 10	< 10
	Na, мкг/дм ³	< 3	< 3
На выходе ПН, вход в ЭК СД и ВД, котловая вода низкого давления	Удельная электропроводность, мкСм/см	В соответствии с рН	В соответствии с рН
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,3	< 0,3
	рН	9,2–9,8	9,2–9,8
	Кислород, мкг/дм ³	5–10	5–10
Котловая вода среднего давления (2,4 МПа)	Электропроводимость, мкСм/см	< 45	10–35
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 80	< 40
	рН	9,0–9,8	9,6–9,9
	Фосфаты, мг/дм ³	0,3–7,0	–
Котловая вода высокого давления (14 МПа)	Удельная электропроводность, мкСм/см	< 15	4–12
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 20	< 15
	рН	9,0–9,4	9,2–9,5
	Фосфаты, мг/дм ³	0,3–2,0	–

Окончание табл. 11.4

Точка контроля	Показатель	Нормируемое значение для ВХР	
		фосфатирование	NaOH
Насыщенный пар контура среднего давления	Na, мкг/дм ³	< 3	< 2
Насыщенный пар контура высокого давления	Na, мкг/дм ³	< 2	< 2
Перегретый пар, пар промперегрева	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,2	< 0,2
	Na, мкг/дм ³	< 2	< 2
Добавочная вода	Удельная электропроводность, мкСм/см	< 0,1	< 0,1
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,1	< 0,1
	SiO ₂ , мкг/дм ³	< 10	< 10

Примечание: в пароводяном тракте не используются медьсодержащие сплавы; конденсатоочистка отсутствует; в качестве охлаждающей воды не используется морская или солоноватая вода; давление в контуре низкого давления 0,5 МПа, среднего давления 2,4 МПа, высокого давления 14 МПа

Таблица 11.5

Нормы качества воды и пара при аммиачном и окислительном ВХР для ТЭС с ПГУ с КУ барабанного типа с независимой подачей конденсата в контуры низкого, среднего и высокого давления

Точка контроля	Показатель	Нормируемое значение для ВХР	
		аммиачный	окислительный
После КЭН	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,3	< 0,3
	Кислород, мкг/дм ³	< 10	< 10
	Na, мкг/дм ³	< 3	< 3
Питательная вода, вход в ГПК или выход ПН	Удельная электропроводность, мкСм/см	В соответствии с рН	В соответствии с рН
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,3	< 0,15
	рН	9,2–9,8	9,0–9,8
	Кислород, мкг/дм ³	5–10	В соответствии со степенью рециркуляции

Окончание табл. 11.5

Точка контроля	Показатель	Нормируемое значение для ВХР	
		аммиачный	окислительный
Продувка котла / опускные трубы для контура низкого давления (0,5 МПа)	Удельная электропроводность, мкСм/см	В соответствии с рН	В соответствии с рН
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 25	< 25
	рН	9,0–9,8	9,0–9,8
	Кислород (только для ОТ), мкг/дм ³	–	< 10
Продувка котла / опускные трубы для контура среднего давления (2,4 МПа)	Удельная электропроводность, мкСм/см	В соответствии с рН	В соответствии с рН
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 25	< 25
	рН	9,0–9,8	9,0–9,8
	Кислород (только для ОТ), мкг/дм ³	–	< 10
Продувка котла / опускные трубы для контура высокого давления (14 МПа)	Удельная электропроводность, мкСм/см	В соответствии с рН	В соответствии с рН
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 3,5	< 3,5
	рН	9,0–9,8	9,0–9,8
	Кислород (только для ОТ), мкг/дм ³	–	< 10
Насыщенный пар для контуров низкого, среднего и высокого давлений	Na, мкг/дм ³	< 2	< 2
Перегретый пар, пар после промежуточного пароперегревателя	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,2	< 0,15
	Na, мкг/дм ³	< 2	< 2
Добавочная вода	Удельная электропроводность, мкСм/см	< 0,1	< 0,1
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,1	< 0,1
	SiO ₂ , мкг/дм ³	< 10	< 10

Примечание: в пароводяном тракте используются только стали; в качестве охлаждающей воды не используется морская или солоноватая вода; конденсатоочистка отсутствует; давление в контуре низкого давления 0,5 МПа, среднего – 2,4 МПа и высокого – 14 МПа.

Таблица 11.6

**Нормы качества воды и пара при аммиачном
и окислительном ВХР для ТЭС с ПГУ с КУ барабанного типа,
где котловая вода контура низкого давления
является питательной водой для контуров
среднего и высокого давления**

Точка контроля	Показатель	Нормируемое значение для ВХР	
		аммиачный	окислительный
После КЭН	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,3	< 0,3
	Кислород, мкг/дм ³	< 10	< 10
	Na, мкг/дм ³	< 3	< 3
Питательная вода контуров среднего и высокого давлений	Удельная электропроводность, мкСм/см	В соответствии с рН	В соответствии с рН
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,3	< 0,15
	рН	9,2–9,8	9,0–9,8
	Кислород, мкг/дм ³	5–10	В соответствии со степенью рециркуляции
Продувка котла / опускные трубы для контура среднего давления (2,4 МПа)	Удельная электропроводность, мкСм/см	В соответствии с рН	В соответствии с рН
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 25	< 25
	рН	9,0–9,8	9,0–9,8
	Кислород (только для ОТ), мкг/дм ³	–	< 10
Продувка котла / опускные трубы для контура высокого давления (14 МПа)	Удельная электропроводность, мкСм/см	В соответствии с рН	В соответствии с рН
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 3,5	< 3,5
	рН	9,0–9,8	9,0–9,8
	Кислород (только для ОТ), мкг/дм ³	–	< 10
Насыщенный пар для контуров среднего и высокого давлений	Na, мкг/дм ³	< 2	< 2

Окончание табл. 11.6

Точка контроля	Показатель	Нормируемое значение для ВХР	
		аммиачный	окислительный
Перегретый пар, пар после промежуточного пароперегревателя	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,2	< 0,15
	Na, мкг/дм ³	< 2	< 2
Добавочная вода	Удельная электропроводность, мкСм/см	< 0,1	< 0,1
	Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 0,1	< 0,1
	SiO ₂ , мкг/дм ³	< 10	< 10

Примечание: в пароводяном тракте используются только стали; в качестве охлаждающей воды не используется морская или солоноватая вода; конденсатоочистка отсутствует; давление в контуре низкого давления 0,5МПа, среднего – 2,4 МПа и высокого – 14 МПа

В таблице 11.7 приведены значения удельной электропроводности Н-катионированной пробы котловой воды при различных давлениях в барабане, которую необходимо поддерживать в процессе эксплуатации оборудования.

Таблица 11.7

**Рекомендуемые значения удельной электропроводности
Н-катионированной пробы котловой воды
при различных давлениях в барабане**

Давление в барабане, МПа	< 6	6–10	10–12	12–14	14–17	> 17
Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	< 25*)	< 7*)	< 5*)	< 3,5*)	< 1,5*)	< 1*)

*) Если котловая вода используется в качестве питательной воды контура более высокого давления, то к ней необходимо предъявлять требования, соответствующие качеству питательной воды.

Места ввода корректирующих реагентов зависят от тепловой схемы КУ и выбранного водно-химического режима. На рисунке 11.6 приведена схема дозирования реагентов при аммиачном водно-химическом режиме в конденсатно-питательном тракте с дозированием NaOH в барабан контура высокого давления.

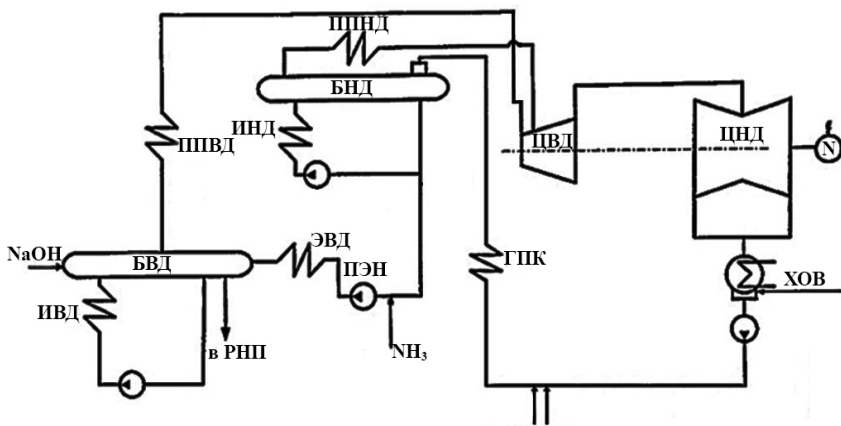


Рис. 11.6. Схема дозирования аммиака и NaOH

Выше отмечалось, что кроме вышеуказанных водно-химических режимов в России достаточно широкое применение нашёл водно-химический режим с дозированием комплексных реагентов, содержащих плёнкообразующие амины (полиаминный ВХР). О свойствах этих реагентов достаточно подробно изложено в главе 10 (раздел 7). Дозирование комплексных реагентов на основе полиаминов на ТЭС с ПГУ может осуществляться в добавочную воду, на всас ПЭН, в линию нагнетания конденсатного насоса и в барабаны КУ.

Выбор точек дозирования зависит преимущественно от типа и коэффициентов распределения подщелачивающих аминов, содержащихся в реагентах. В таблице 11.8 указаны нормируемые значения качества теплоносителя, которые должны соблюдаться при полиаминном ВХР на ТЭС с ПГУ.

Таблица 11.8

**Нормируемые значения качества теплоносителя котлов-утилизаторов ШГУ
давлением до 16 МПа при ПАВР**

Показатель	При наличии сплавов на основе меди в КНТ									
	БНД (< 1 МПа)			БСД (1-5 МПа)			БВД (> 5 МПа)			
	Питательная вода	Котловая вода ¹⁾	Насыщенный и перегретый пар	Питательная вода	Котловая вода	Насыщенный и перегретый пар	Питательная вода	Котловая вода	Насыщенный и перегретый пар	Добавочная вода (из БЗК)
аз, мкСм/см	в соотв. с рН			в соотв. с рН			в соотв. с рН			
анг, мкСм/см	≤0,6	≤2,5 ²⁾	≤0,6	≤0,6	≤2,5 ²⁾	≤0,6	≤0,6	≤3,5 ²⁾	≤0,6	≤0,5
рН	8,8-9,3 ³⁾	8,9-10,2	>8,5	8,9-9,6	8,9-10,2	>8,5	8,9-9,6	8,9-9,8 ⁴⁾	>8,5	
Растворенный кислород, мкг/дм ³	≤20	≤10		≤10						
Общая жесткость, мкг-экв/дм ³	≤0,5	≤0,5								≤0,5
Fe, мкг/дм ³	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20
Cu, мкг/дм ³	≤3	≤3 ⁵⁾	≤3	≤3	≤3	≤3	≤3	≤3	≤3	≤3
SiO ₂ , мкг/дм ³	≤20	≤3000 ⁶⁾	≤20	≤20	≤3000 ⁶⁾	≤20	≤20	≤300 ⁶⁾	≤20	≤20
Na, мкг/дм ³	≤10		≤5			≤5			≤5	≤10
Аммиак, мг/дм ³	≤1									
Поламин/ КР, мкг/дм ³	20-100 мкг/дм ³ ОЛДА или в пересчете на реагент согласно рекомендациям производителя ⁷⁾									
Расход НП, %	0,5 – 1 ⁶⁾									

Продолжение табл. 11.8

При отсутствии сплавов на основе меди в КПП												
Показатель	Конденсат	БНД (< 1 МПа)			БСД (1-5 МПа)			БВД (> 5 МПа)			Добавочная вода (из БЗК)	
		Питательная вода	Котловая вода ¹⁾	Насыщенный и перегретый пар	Питательная вода	Котловая вода	Насыщенный и перегретый пар	Питательная вода	Котловая вода	Насыщенный и перегретый пар		
аэ, мксм/см	≤0,6	в соотв. с рН	≤25 ²⁾	≤0,6	в соотв. с рН	≤25 ²⁾	≤0,6	в соотв. с рН	≤3,5 ²⁾	≤0,6	≤1	
аэп, мксм/см	9,0-9,8	9,0-9,8	8,9-10,2	>8,5	8,9-9,8	8,9-10,2	>8,5	8,9-9,8	8,9-9,8 ⁴⁾	>8,5	-	
рН	9,0-9,8	9,0-9,8	8,9-10,2	>8,5	8,9-9,8	8,9-10,2	>8,5	8,9-9,8	8,9-9,8 ⁴⁾	>8,5	-	
Растворенный кислород, мкг/дм ³	≤20	≤20			≤20			≤20				
Общая жесткость, мкг-экв/дм ³	≤0,5	≤0,5									≤0,5	
Fe, мкг/дм ³	≤20	≤20		≤20	≤20		≤20	≤20		≤20	≤20	
SiO ₂ , мкг/дм ³		≤20	≤3000 ²⁾⁶⁾	≤20	≤20	≤3000 ²⁾⁶⁾	≤20	≤20	≤300 ²⁾⁶⁾	≤20	≤20	
Na, мкг/дм ³	≤10			≤5			≤5			≤5	≤10	

При отсутствии сплавов на основе меди в КПП												
Показатель	Конденсат			БНД (<1 МПа)			БСД (1-5 МПа)			БВД (> 5 МПа)		
	Питательная вода	Котловая вода ¹⁾	Насыщенный и перегретый пар	Питательная вода	Котловая вода	Насыщенный и перегретый пар	Питательная вода	Котловая вода	Насыщенный и перегретый пар	Питательная вода	Котловая вода	Насыщенный и перегретый пар
Полиамины/ КР	20–100 мкг/дм ³ олеилпропилендиамина или в пересчете на реагент согласно рекомендациям производителя ⁷⁾											
Расход НП, %	0,5–1 ⁶⁾											

Примечание:

- 1) в случае, когда котловая вода БНД является питательной водой БСД/БВД, то к ней следует применять нормы качества питательной воды контура высокого давления;
- 2) нормируемые значение ан и концентраций SiO₂ в зависимости от давления в барабане устанавливаются в процессе тепло-химических испытаний;
- 3) допускается увеличение рН конденсата до значения 9,6 при соблюдении следующих условий:
 - должны быть проведены исследования по влиянию комплексного реагента на основе полиаминов на скорость коррозии медных сплавов и определена их максимально допустимая концентрация (для реагентов «Хеламин» она составляет 5 мг/дм³), концентрация реагента в конденсате не должна превышать это максимальное значение;
 - концентрация меди в конденсате ≤3 мкг/дм³;
 - 4) для КУ давлением до 10 МПа допускается увеличение рН котловой воды до 10,2;
 - 5) в воде перед деаэратором;
 - 6) нормируемые значения должны быть скорректированы по результатам тепло-химических испытаний;
 - 7) концентрации полиаминов могут быть выражены как в мкг/дм³ полиаминов (олеилпропилендиамина) или в пересчете на тот или иной реагент. Для реагентов Хеламин, рекомендуемое содержание полиаминов составляет 1–5 мг/дм³ в пересчете на Хеламин. Допускается превышение указанных значений в периоды повышенных дозровок с целью консервации оборудования

11.3. Основные проблемы при эксплуатации котлов-утилизаторов на ТЭС с ПГУ

Основные причины повреждений в КУ приведены в табл. 11.9.

Таблица 11.9

Причины повреждений в котлах - утилизаторах на ТЭС с ПГУ

Место повреждений	Причины повреждений
Подогреватель питательной воды	Питтинговая коррозия Растрескивание под напряжением
Испарительная часть КУ низкого давления	Эрозия-коррозия
Экономайзер	Питтинговая коррозия Растрескивание под напряжением Усталостная коррозия Образование отложений
Испарительная часть КУ высокого давления	Питтинговая коррозия Эрозия- коррозия Коррозия под отложениями Коррозия со стороны потока газа
Пароперегреватель	Питтинговая коррозия со стороны потока газа Общая коррозия со стороны потока газа Перегрев стенки Температурная усталость Ползучесть металла

Из приведённых данных следует, что в КУ наблюдается питтинговая коррозия, коррозия под напряжением, усталостная коррозия, эрозия- коррозия, коррозия под отложениями, а также протекают процессы образования отложений.

Одной из главных причин повреждения оборудования КУ на ТЭС с ПГУ является эрозия – коррозия или эрозионно-коррозионный износ (ЭКИ) конструкционных материалов (см. табл. 11.10).

Опыт эксплуатации зарубежных ТЭС показывает, что основные повреждения КУ как в однофазной, так и в двухфазной среде, происходят в контурах низкого давления. Например, в США на многих ПГУ, построенных в 90-х годах прошлого века, наблюдалось значительное развитие ЭКИ в испарительных

контурах низкого давления и в экономайзерах, причём повреждения оборудования были такими, что требовалась полная замена испарительных экранов или модулей. В некоторых случаях затраты на замену оборудования превышали 10 млн. долларов США [9]. Эти повреждения проявились примерно через 30–60 тыс. часов (4–8 лет) эксплуатации. Скорость ЭКИ составляла 0,03–0,14 мм/1000час.

Проблема ЭКИ оборудования на ТЭС с ПГУ является актуальной как для действующих, так и для проектируемых энергоблоков. Для действующего оборудования это связано с предупреждением эрозионно-коррозионных повреждений и увеличением ресурса работы оборудования. Для проектируемых энергоблоков необходимо на стадии проектирования разработать мероприятия (ВХР, конструкция элементов оборудования и др.) по предупреждению ЭКИ.

Таблица 11.10

**Основные места повреждений КУ, вызванные ЭКИ,
на ТЭС с ПГУ**

Тип оборудования	Место повреждений	Вид повреждений	Причины повреждений
Вертикальные котлы с принудительной циркуляцией, горизонтальное расположение труб	Испарительный контур низкого давления (изгибы труб, трубопроводы)	Утонение стенки; образование шероховатостей на поверхности; образование свищей	Повышенные скорости пароводяной смеси до 20 м/с в верхней испарительной части низкого давления при малом диаметре труб; отсутствие "нижних точек" дренирования для периодических продувок и вывода шлама
Горизонтальные котлы с естественной циркуляцией, вертикальное расположение змеевиков с дренажными устройствами	Испарительный контур низкого давления (изгибы труб, трубопроводы)	Утонение стенки; образование шероховатостей на поверхности; образование свищей	Низкая скорость циркуляции в отдельных трубах; повышенные тепловые, механические напряжения в трубах при циклических нагрузках

Основные факторы, влияющие на возникновение и развитие ЭКИ, рассмотрены в главе 2 (раздел 2.3).

В КУ существуют области, в которых металл контактирует с однофазной средой (газовый подогреватель, экономайзер, опускные трубы в КУ, пароперегреватель) и с двухфазной (испарительный контур, трубопроводы насыщенного пара, барабан КУ) (рис. 11.7).

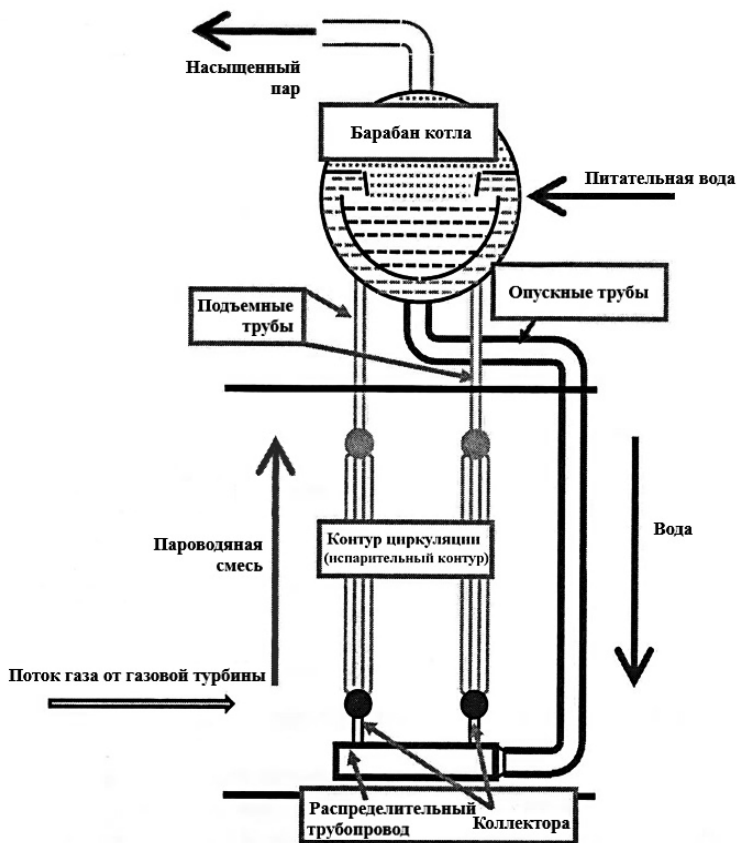


Рис. 11.7. Контур циркуляции котла утилизатора

Проблема ЭКИ характерна для ТЭС с ПГУ, в состав которых входят КУ низкого давления, в комбинированных циклах которых система регенеративного подогрева отсутствует. Ее роль выполняет газовый подогреватель и экономайзер низкого давления, которые работают при температурах, не обеспечивающих условий для создания защитной пленки магнетита на поверхности

труб. Обычное рабочее давление в контуре низкого давления КУ составляет 0,6 – 0,8 МПа, которое соответствует температуре 158 – 170 °С, благоприятной для возникновения ЭКИ.

Процесс ЭКИ при указанных температурах особенно интенсифицируется в местах изгибов труб под влиянием гидравлических ударов, увеличения турбулентности потока, что приводит к изменению процессов массопереноса и растворению защитного слоя магнетита. Следует отметить, что при оценке развития процесса ЭКИ необходимо учитывать скорость растворения металла.

В водной среде повреждения, обусловленные ЭКИ, в КУ чаще всего встречаются в экономайзерах в контурах низкого давления особенно, в области изгибов труб (рис. 11.8).

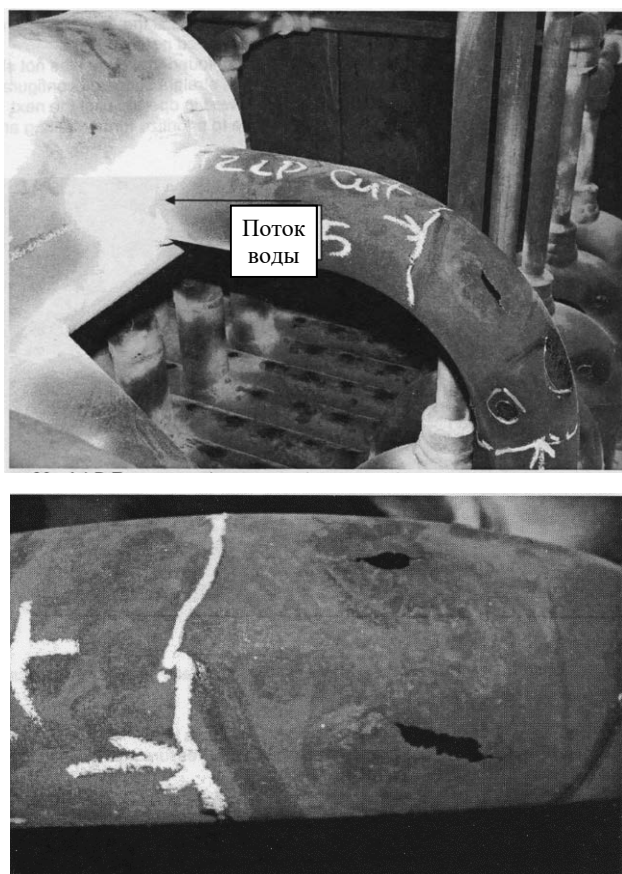


Рис. 11.8. Разрушение трубы в результате ЭКИ

В двухфазной среде при наличии жидкой фазы в потоке усиливается механическое воздействие движущегося потока на металл, что повышает разрушение защитного оксидного слоя на поверхности металла. Капли влаги могут образовывать на поверхности металла, особенно в области изгибов труб, жидкую плёнку, в которой в соответствии с законом распределения примесей между паровой и жидкой фазами, концентрируются коррозионно-активные примеси, которые усиливают процессы коррозии.

В двухфазной среде ЭКИ наблюдается преимущественно в парохладителях, испарителях и трубопроводах влажного пара, особенно, в местах изгибов труб.

Одной из причин развития процессов ЭКИ на ТЭС США, построенных до 2000 года, было использование питательной воды такого же качества, что на обычных ТЭС соответствующих параметров. На ТЭС с ПГУ большой мощности, построенных после 2000 года, процессы ЭКИ развивались с меньшей скоростью, чем на ранее построенных энергоблоках. В первую очередь это связано с повышенными требованиями к качеству питательной воды и организацией водно-химического режима. Сочетание неудовлетворительного качества воды, температурных условий и повышенных скоростей потока, особенно резкое изменение скорости потока, приводит к интенсивному развитию ЭКИ. В частности, в испарительной части КУ, работающих при низком давлении, степень циркуляции пароводяной смеси может резко изменяться и достигать соотношения 100:1, при этом важно значение не средней степени циркуляции в контуре, а степень циркуляции в каждом экране. Это связано с тем, что тепловой поток изменяется по рядам труб контура, а это влияет на количество образующегося пара, а, следовательно, на скорость движения пароводяной смеси в трубах.

В связи с тем, что скорость ЭКИ зависит от таких факторов, как состав конструкционного материала и скорость потока, в зонах с высокой скоростью ЭКИ рекомендуется использовать стали с повышенным содержанием хрома.

Выше отмечалось, что одним из факторов, влияющих на скорость протекания ЭКИ, является водно-химический режим. Опыт эксплуатации зарубежных ТЭС показывает, что в окислительной среде процессы ЭКИ имеют значительно меньшую ско-

рость, при этом концентрация кислорода должна быть достаточной для пассивации всего конденсатно-питательного тракта КУ. Скорость протекания ЭКИ обычно оценивается по концентрации железа, которая в турбинном конденсате не должна превышать 2 мкг/дм^3 , а в котловой воде всех контуров КУ должна быть меньше 5 мкг/дм^3 [10].

В двухфазной среде только кислород, являющийся окислителем, не может снизить скорость ЭКИ, так как он имеет высокий коэффициент распределения между водой и паром и переходит в пар: при параметрах работы контура низкого давления он равен примерно $4 \cdot 10^4$. В отсутствие кислорода в жидкой фазе, контактирующей с металлом, скорость образования защитной плёнки резко снижается. Поэтому в теплоноситель необходимо дозировать реагенты, повышающие рН жидкой фазы. В соответствии с международными нормами рН питательной воды целесообразно поддерживать в диапазоне 9,2–9,8 дозированием аммиака, а рН котловой воды контуров низкого, среднего и высокого давлений КУ 9,0–9,8 дозированием в котловую воду NaOH или Na_3PO_4 .

При аммиачном водно-химическом режиме также возникают проблемы, связанные с рН котловой воды, обусловленные большим значением коэффициента распределения аммиака между кипящей водой и насыщенным паром. Поэтому для создания необходимого значения рН в котловой воде необходимо либо дозировать аммиак в очень высоких концентрациях, либо дозировать в котловую воду NaOH или Na_3PO_4 .

В случае использования комплексных реагентов создаются более благоприятные условия для поддержания одинакового значения рН в пароводяном тракте: кроме того, на поверхности металлов создаётся защитная плёнка, в состав которой входит плёнкообразующий амин, которая защищает металл от коррозии.

Контрольные вопросы и задачи

1. В чём различие обычных ТЭС и ТЭС с ПГУ?
2. Почему для котлов-утилизаторов предъявляются повышенные требования к качеству добавочной воды?

3. Какие конструкционные материалы рекомендуется использовать в пароводяном тракте КУ на ТЭС с ПГУ?

4. Какие водно-химические режимы применяются на ТЭС с ПГУ?

5. Какие коррозионные процессы протекают в пароводяном тракте КУ?

6. В каких участках пароводяного тракта КУ процессы ЭКИ протекают наиболее интенсивно?

7. Какие процессы в большей степени (коррозия или образование отложений) характерны для контуров низкого и высокого давлений КУ?

8. Почему при аммиачном водно-химическом режиме возникают условия для развития ЭКИ?

9. Рассчитать концентрацию железа в сухом насыщенном паре контуров низкого и высокого давлений для энергоблока ПГУ при заданной нагрузке. КУ включает в себя 2 последовательно расположенных контура низкого и высокого давлений. Непрерывная продувка барабана низкого давления (БНД) закрыта, барабана высокого давления (БВД) составляет 2%. Коэффициент распределения железа в БНД = 0,11; в БВД = 0,15. Концентрация железа в питательной воде барабана низкого давления = 20 мг/дм³. Расход питательной воды контура низкого давления равен 225 т/ч, а высокого давления – 215 т/ч.

Ответ: $[Fe]^{БНД} = 2,3 \text{ мг/дм}^3$; $[Fe]^{БВД} = 18,8 \text{ мг/дм}^3$.

10. Рассчитать рН сухого насыщенного пара контуров низкого и высокого давлений для энергоблока ПГУ. КУ включает в себя два последовательно расположенных контура низкого и высокого давлений. Для коррекции рН использован аммиак. Величина рН питательной воды контура низкого давления равна 9,1. Непрерывная продувка барабана низкого давления (БНД) закрыта, барабана высокого давления (БВД) составляет 2%. Коэффициент распределения аммиака в БНД = 9,4; в БВД = 4,2, константа диссоциации аммиака равна $1,8 \cdot 10^{-5}$. Расход питательной воды контура низкого давления равен 275 т/ч, контура высокого давления 240 т/ч.

Ответ: $pH^{БНД} = 9,4$; $pH^{БВД} = 8,95$.

Список использованной литературы

1. Цанев, С.В. Газотурбинные и парогазовые установки тепловых электростанций / С.В. Цанев, В.Д. Буров, А.Н. Ремизов. – М.: Издательство МЭИ, 2002.
2. Therkildsen, S.E. Water Chemistry Control and Monitoring Concept to Avoid Chemistry Related Failures in Combined Heat Power Plant/ S.E. Therkildsen //Proc. Seventh Int. Conference on Cycle Chemistry in Fossil Plants, Houston, USA June 3 – 5, 2003. P.2.3 – 2.17
3. Svoboda, R. Combined Plant Power Chemistry – Concepts and Field Experience / R. Svoboda, F. Gabrielly, E. Liebig // Proc. Sixth Int. EPRI Conf/ on Cycle Chemistry in Fossil Plants/ Columbus, Ohio, USA, June 27 – 29, 2000. P. 34.1 – 34.20.
4. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации Минэнерго России. – М.: СПЩ ОРГРЭС, 2003.
5. СТО 70238424.27.100.013-2009. Водоподготовительные установки и воднохимический режим ТЭС. Условие создания. Нормы и требования: Стандарт организации. – М.: НП “ИНВЭЛ”, 2009.
6. Нормирование качества водного теплоносителя на Российских ТЭС / Б.М. Ларин, А.Б. Ларин, С.Ю. Суслов и др. // Теплоэнергетика. – 2017. – № 4. – С. 79–84.
7. Петрова, Т.И. Нормы качества воды и пара на тепловых электростанциях, разработанные международной ассоциацией по свойствам воды и водяного пара (МАСВП) при аммиачных воднохимических режимах / Т.И. Петрова, К.А. Орлов, Р.Б. Дули // Теплоэнергетика. – 2016.– №12. – С. 68–74.
8. Петрова, Т.И. Нормы качества воды и пара на тепловых электростанциях, разработанные международной ассоциацией по свойствам воды и водяного пара (МАСВП) для барабанных котлов и котлов-утилизаторов на ТЭС при использовании фосфатов и NaOH для обработки котловой воды / Т.И. Петрова, К.А. Орлов, Р.Б. Дули // Теплоэнергетика. – № 1. – 2017. – С. 72–79.
9. Sieben, A. HRSG Designs and Their Effect on FAC Risk/ A. Sieben, L. Stanley // Int. Conference Flow-accelerated Corrosion (FAC) in Fossil and Combined Cycle Plants. – June 29 –July 01. – 2010. – Washington DC. – P.1.1-1.22.
10. Dooley, B. Flow- accelerated Corrosion in Fossil and Combined Cycle/HRSG Plants / B.Dooley Power Plant Chemistry. – 2008. – №10(2). – P.68–89.

Глава 12. ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

12.1. Водно-химические режимы двухконтурных атомных электростанций

12.1.1. Схема энергоблока АЭС с реакторами ВВЭР-1000

Двухконтурные корпусные водо-водяные реакторы, в которых в качестве теплоносителя и замедлителя используется обычная вода, наиболее распространены в мире. На отечественных двухконтурных АЭС в настоящее время используются реакторы ВВЭР-440, ВВЭР-1000 и ВВЭР-1200. Давление воды в реакторах ВВЭР-440 составляет 12,5 МПа, а в реакторах ВВЭР-1000 – 15,7 МПа.

Схема АЭС этого типа включает реактор с корпусом высокого давления, несколько парогенераторов и турбогенератор с системой регенеративного подогрева питательной воды. Принципиальная схема двухконтурной АЭС представлена на рисунке 12.1.

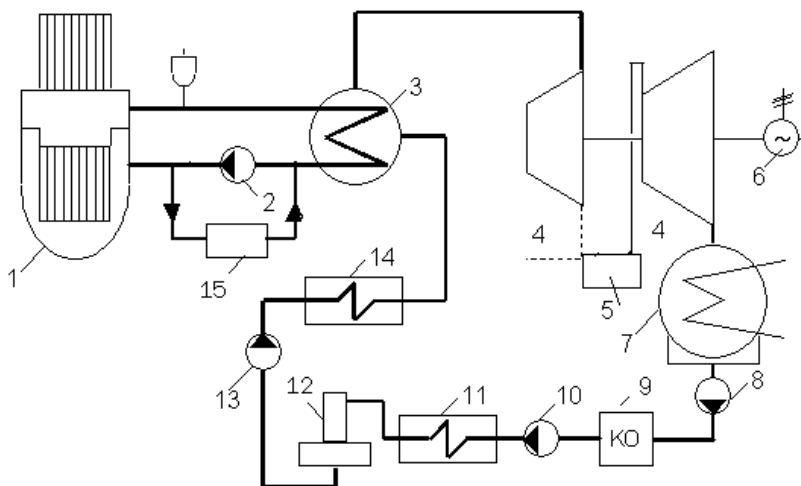


Рис. 12.1. Принципиальная схема двухконтурной АЭС:

- 1 – реактор; 2 – главный циркуляционный насос; 3 – парогенератор;
- 4 – турбина; 5 – сепаратор; 6 – генератор; 7 – конденсатор; 8, 10 – конденсатные электронасосы; 9 – конденсатоочистка; 11 – подогреватели низкого давления;
- 12 – деаэратор; 13 – питательный насос; 14 – подогреватели высокого давления;
- 15 – очистная установка на реакторной воде

В реакторе размещена активная зона, состоящая из большого числа кассет, заполненных тепловыделяющими элементами (ТВЭлами). Через активную зону реактора ВВЭР-1000 прокачивается вода, поступающая в реактор при температуре 290 °С и нагревается в активной зоне до температуры 320 °С. Из реактора вода поступает по трубопроводам в парогенераторы, где, проходя с большой скоростью внутри пучка труб, нагревает воду, превращая её в пар, и далее циркуляционными насосами снова подаётся в реактор.

Питательная вода подаётся в парогенератор под уровень кипящей воды. В верхней части корпуса парогенератора происходит объёмная сепарация пара и последующая осушка его в сепарационных устройствах. Из парогенератора пар направляется в турбину.

12.1.2. Водно-химический режим первого контура

Основным требованием к водно-химическому режиму реакторов типа ВВЭР является предотвращение образования отложений на тепловыделяющих элементах активной зоны.

В первом контуре двухконтурной АЭС основным источником поступления примесей в воду реактора является коррозия конструкционных материалов, причем только реакторного контура. Оборудование реакторного контура изготавливается из аустенитных нержавеющей или перлитных сталей с плакировкой (покрытие поверхности слоем аустенитной стали), что приводит к поступлению в реакторную воду относительно небольших количеств оксидов металлов. Конструкционным материалом для изготовления ТВЭлов являются сплавы на основе циркония. При эксплуатации реакторов ВВЭР концентрация продуктов коррозии в теплоносителе, как правило, превышает концентрацию минеральных примесей. Продукты коррозии реакторного контура при поступлении их в активную зону активируются и, отлагаясь в дальнейшем на отдельных участках внутренних поверхностей контура, усложняют проведение последующих ремонтных работ, требуя дорогостоящей дезактивации оборудования. Отложения внутри теплообменных трубок парогенератора снижают интенсивность теплообмена в парогенераторе и могут привести к уменьшению паропроизводительности энергоблока.

Основной задачей организации ВХР первого контура является: обеспечение длительной эксплуатации оборудования реакторной установки без коррозионных повреждений и снижения экономичности, вызванных:

- 1) образованием отложений на поверхностях твэлов;
- 2) накоплением радиоактивных отложений на внутренних поверхностях оборудования и трубопроводов, определяющих радиационную обстановку при выводе в ремонт и перегрузках топлива;
- 3) коррозионным износом оборудования первого контура и его вспомогательных систем.

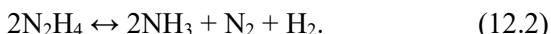
Исходя из указанной выше задачи, ВХР первого контура должен обеспечивать:

- мягкое регулирование реактивности активной зоны реактора;
- подавление образования продуктов радиолиза в теплоносителе при работе энергоблока на установленной мощности;
- проектную коррозионную стойкость конструкционных материалов оборудования и трубопроводов в течение всего срока эксплуатации энергоблока;
- минимальное количество отложений на поверхностях топливных кассет активной зоны и теплообменной поверхности парогенератора;
- минимизацию накопления активированных продуктов коррозии.

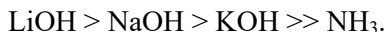
Для первого контура при работе энергоблока АЭС с реакторами ВВЭР-1000 на энергетических уровнях мощности предусмотрено ведение слабощелочного восстановительного аммиачно-калиевого ВХР с использованием борной кислоты для регулирования реактивности активной зоны реактора. Использование борной кислоты позволяет осуществлять мягкое регулирование реактивности активной зоны реактора за счет изменений в теплоносителе её концентрации. Борное регулирование является важным фактором, во многом определяющим организацию эксплуатации реакторов ВВЭР. Жидкий поглотитель уменьшает неравномерность тепловыделения в активной зоне, что позволяет при тех же габаритных размерах повышать ее мощность. При этом медленные эффекты реактивности компенсируются за счет равномерно

распределенного в воде бора, и только быстрые эффекты – за счет стержней системы управления и защиты реактора. Борная кислота в условиях работы реактора химически устойчива, хорошо растворима в воде, образует хорошо растворимые соединения с катионами. Но ей присущи и недостатки, заключающиеся прежде всего в понижении рН реакторной воды, что вызывает рост скорости коррозии конструкционных материалов и затрудняет очистку воды реакторов от хлоридов. Дозирование в реакторную воду борной кислоты повышает удельную электропроводность воды и исключает возможность использования кислорода для пассивации поверхности оборудования.

Выполнение этих требований обеспечивается байпасной очисткой реакторной воды с использованием ионообменных фильтров. Кроме того, подавление образования продуктов радиолиза осуществляется поддержанием концентрации водорода в пределах допустимого диапазона значений посредством непрерывного или периодического дозирования аммиака или гидразингидрата, радиолитически разлагающихся с образованием водорода и азота



Поддержание необходимого значения рН в условиях борного регулирования требует дозирования щёлочи в реакторную воду. По своей агрессивности щёлочи располагаются следующим образом:



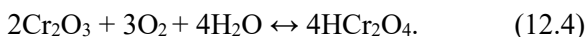
Наиболее безопасным по отношению к циркониевым сплавам является аммиак. Однако с повышением температуры, особенно при температуре 300 °С, т.е. в условиях эксплуатации реактора, щелочные свойства аммиака ослабевают. Поэтому для поддержания требуемого рН необходимы очень высокие концентрации аммиака (1 г/дм³ и выше). Кроме того, при таких концентрациях аммиака, вследствие его радиолиза, в реакторной воде образуется водород с концентрацией, повышающей опасность водородного охрупчивания сталей. В связи с этим предпочтительнее использование КОН. Более дешёвая щёлочь NaOH не использует-

ся в связи со 100%-ой активацией натрия в активной зоне и его жёстким γ -излучением. Калий тоже активируется в активной зоне, но это относится только к изотопу ^{41}K , содержание которого в природном калии составляет только 6,4%.

Нежелательность низкого значения pH в реакторной воде связана с увеличением скорости коррозии в кислой среде. Однако следует иметь в виду, что в щелочной среде возрастает скорость коррозии циркониевых сплавов и появляется опасность щелочного растрескивания сталей. Стабилизация значений pH на необходимом невысоком уровне удачно разрешается дозированием в воду реактора не только KOH, но и NH_3 , т.е. организацией так называемого аммиачно-калиевого водно-химического режима, нейтрализующего воздействие борной кислоты. При работе реактора на мощности при высоких температурах, когда степень диссоциации борной кислоты незначительна, мала и диссоциация аммиака и его щелочные свойства выражены слабо. В этих условиях главным нейтрализующим реагентом является KOH. При снижении температуры щелочные свойства аммиака усиливаются, что позволяет поддерживать pH без увеличения дозировки KOH.

Накопление продуктов коррозии в первом контуре определяется скоростью коррозионных процессов.

С участием кислорода могут протекать реакции как с металлом (12.3), так и с оксидами, содержащимися на его поверхности (12.4)



Для ограничения концентрации кислорода в реакторной воде требуется прежде всего заполнение его водой с низкой концентрацией кислорода. Кроме того, для удаления из воды остаточного кислорода в неё дозируют гидразин с таким расчётом, чтобы создать в воде реактора избыточную концентрацию кислорода не менее 20 мкг/дм^3 . Ограничение концентрации радиолитического кислорода в процессе работы реактора может быть достигнуто за счёт дозирования в воду реактора газообразного водорода или реагента, разлагающегося в радиационных условиях с выделением газообразного водорода. Первое решение используется на зарубежных реакторах, второе реализуется на отечественных реак-

торах – в воду реактора вводят аммиак, в результате радиационного разложения которого выделяется водород, взаимодействующий с радиолитическим кислородом. Нормируемое количество дозируемого аммиака должно обеспечивать подавление радиолитического разложения циркониевых сплавов в результате наводороживания.

Реализация аммиачно-калиевого водно-химического режима осуществляется в соответствии с нормативными документами [1].

Продукты коррозии при циркуляции теплоносителя по первому контуру активируются в реакторе и образуют радиоактивные отложения на внутренних поверхностях оборудования и трубопроводов, а также на поверхностях тепловыделяющей сборки (ТВС), включая оболочки ТВЭЛов.

Накопление в отложениях на оборудовании и трубопроводах первого контура радиоактивных долгоживущих изотопов коррозионного происхождения, главным образом радионуклидов – ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{58}Co , приводит к ухудшению радиационной обстановки, усложнению проведения ремонтных работ, а также вызывает необходимость проведения дезактивации оборудования.

Для обеспечения минимальной скорости коррозии аустенитной стали и циркониевого сплава ТВЭЛов необходимо ограничение в теплоносителе содержания коррозионно-агрессивных примесей, включая растворенный кислород, хлорид-ион, фторид-ион.

Снижение интенсивности процессов роста отложений на теплопередающих поверхностях и накопления активированных продуктов коррозии на поверхности обслуживаемого оборудования при работе на установленной мощности обеспечивается поддержанием суммарной молярной концентрации ионов щелочных металлов (калия, лития и натрия) в соответствии с оптимизированной зависимостью их от текущей концентрации борной кислоты.

При ведении ВХР первого контура АЭС с ВВЭР следует учитывать накопление в теплоносителе изотопа лития, который образуется в реакторе.

Для удаления примесей из реакторной воды производится её обработка с помощью системы байпасной очистки (установка СВО-1). Эта система выполняется по разным технологическим схемам.

На некоторых АЭС системы очистки СВО-1 состоят из двух последовательно расположенных фильтров смешанного действия загруженных шихтой, состоящей из сильнокислотного катионита и сильноосновного анионита ядерного класса. На других станциях в состав установок СВО-1 входят высокотемпературные механические фильтры, предназначенные для удаления продуктов коррозии конструкционных материалов (рис. 12.2). В качестве фильтрующего материала применяется губчатый титан марки ТП-ВС-I.

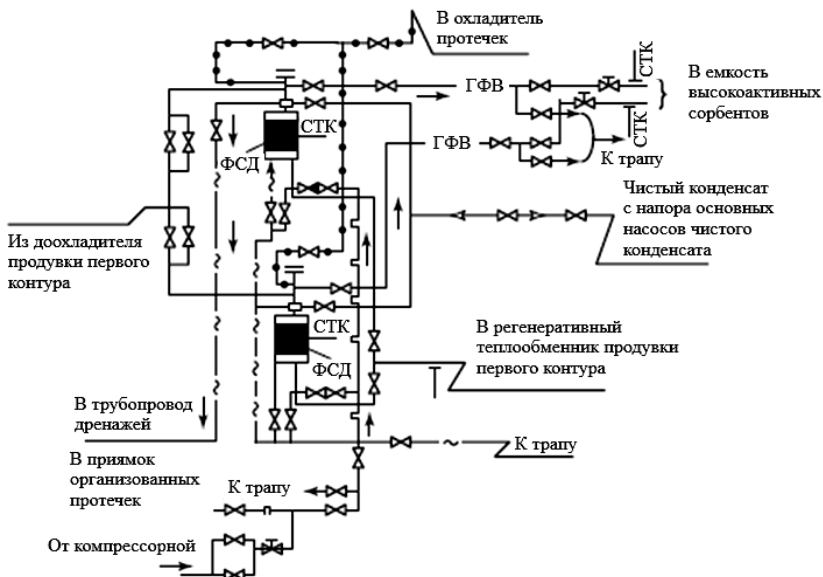


Рис. 12.2. Схема установки СВО-1

Кроме того существует система очистки организованных протечек и продувочной воды первого контура (установка СВО-2).

Система очистки продувочной воды и организованных протечек первого контура (рис.12.3) предназначена для: очистки продувочной воды и организованных протечек от радионуклидов, а также от примесей, попавших в первый контур; вывода из теплоносителя избытка щелочных металлов или аммиака; плавного регулирования концентрации аммиака и калия в теплоносителе; выведения из теплоносителя первого контура борной кислоты в конце топливной кампании реактора при низкой концентрации борной кислоты.

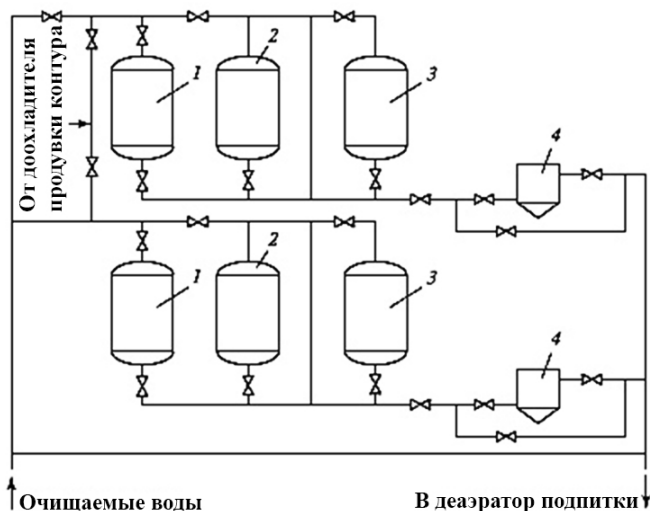


Рис. 12.3. Схема установки СВО-2:

- 1 – Н-катионитный фильтр; 2 – К-катионитный фильтр;
 3 – VO_3 -анионитный фильтр; 4 – ловушка зернистых материалов

Ионитные фильтры установки СВО-2 загружаются сильноокислотным катионитом и сильноосновным анионитом ядерного класса.

В процессе эксплуатации проводится контроль за качеством теплоносителя. Контролируемые показатели качества теплоносителя подразделяются на нормируемые и диагностические.

К нормируемым показателям относятся показатели качества теплоносителя, поддержание которых в диапазонах допустимых значений обеспечивает целостность топливных кассет активной зоны реактора, проектный ресурс оборудования первого контура и удовлетворительную радиационную обстановку при ремонте оборудования.

Для нормируемых показателей качества теплоносителя устанавливаются уровни отклонений, отличающихся по значению и продолжительности. Для каждого уровня отклонений установлены как максимальные отклонения показателей качества теплоносителя, так и максимально допустимое время работы энергоблока на мощности при этих отклонениях.

К диагностическим показателям относятся показатели качества теплоносителя, обеспечивающие получение дополнительной информации о причинах изменения нормируемых показателей

или ухудшения ВХР. Для диагностических показателей установлены контрольные уровни. Отклонения диагностических показателей от контрольных уровней указывают на нарушения ВХР, которые при длительном воздействии могут привести к отклонениям нормируемых показателей. Нарушением ВХР являются отклонения нормируемых показателей качества теплоносителя от диапазонов допустимых значений, не устраненные в течение установленного для каждого уровня времени, а также отклонения диагностических показателей, которые не устранены в течение 7 сут., начиная с момента их обнаружения.

Нормы качества теплоносителя первого контура, включая диапазоны допустимых значений и уровни отклонений, при работе энергоблока на энергетических уровнях мощности представлены в табл. 12.1.

Таблица 12.1

Нормы качества теплоносителя при работе энергоблока ВВЭР-1000 на энергетических уровнях мощности

Нормируемый показатель качества теплоносителя	Диапазон допустимых значений	Отклонения от допустимых значений для различных мощностей		
		Первый уровень	Второй уровень	Третий уровень
Массовая концентрация хлорид-ионов, мг/дм ³	Не более 0,1	–	От 0,1 до 0,2	Более 0,2
Массовая концентрация растворенного кислорода, мг/дм ³	Не более 0,005	От 0,005 до 0,02	–	Более 0,02
Массовая концентрация растворенного водорода, мг/дм ³	2,2–4,5	От 4,5 до 7,2 или от 1,3 до 2,2	От 7,2 до 9,0 или от 0,5 до 1,3	Более 9,0 или менее 0,5
Суммарная молярная концентрация щелочных металлов [K ⁺] + [Li ⁺] + [Na ⁺]	Зона А на рис 12,4	Зоны В и В на рис. 12,4	Зоны Г и Д на рис. 12,4	Зона Е на рис. 12,4
Диагностические показатели качества теплоносителя		Контрольные уровни		
Водородный показатель рН		5,8–10,3		
Массовая концентрация аммиака, мг/дм ³ , не менее		3,0		
Массовая концентрация железа, мг/дм ³ , не более		0,05		
Массовая концентрация меди, мг/дм ³ , не более		0,02		
Массовая концентрация нитрат-иона, мг/дм ³ , не более		0,2		
Массовая концентрация фторид-иона, мг/дм ³ , не более		0,1		
Массовая концентрация нефтепродуктов, мг/дм ³ , не более		0,5		

Массовая концентрация борной кислоты в теплоносителе поддерживается в зависимости от запаса реактивности реактора. Текущая концентрация борной кислоты в течение топливного цикла реактора монотонно снижается от стартовой концентрации около $13,5 \text{ г/дм}^3$ до минимальной около $1,0 \text{ мг/дм}^3$.

Снижение концентрации борной кислоты в теплоносителе производится посредством обмена воды. При снижении текущей концентрации борной кислоты в теплоносителе менее $0,5 \text{ г/дм}^3$ целесообразно выполнять дальнейшее снижение концентрации борной кислоты за счет сорбции включаемым в работу анионитным фильтром с загрузкой в ОН-форме резервной технологической нитки фильтров установки СВО-2. После достижения равенства концентраций борной кислоты до и после включения анионитного фильтра его загрузка подвергается регенерации и переводится в ОН-форму.

Оптимальное значение и диапазон допустимых концентраций щелочных металлов (калия, лития и натрия) определяются по результатам расчетов водородного показателя теплоносителя pH_i при рабочих параметрах, положенных в основу оптимизации и обоснования безопасности принятого водно-химического режима.

Суммарная молярная концентрация щелочных металлов (калия, лития и натрия) должна поддерживаться в зависимости от текущей концентрации борной кислоты в пределах зоны *A*, указанной на рис. 12.4. Зона *A* на графике координирующей зависимости соответствует оптимальному интервалу $7,0\text{--}7,2$ водородного показателя pH_i теплоносителя при рабочих параметрах. В случае необходимости повышения в теплоносителе суммарной концентрации щелочных металлов (калия, лития и натрия) в подпиточную воду дозируется расчетное количество гидроксида калия (КОН) на уровне, обеспечивающем повышение суммарной концентрации щелочных металлов в теплоносителе до значения на линии оптимального режима в середине зоны *A* на рис. 12.4 для текущей концентрации борной кислоты. Для вывода из теплоносителя первого контура избытка щелочных металлов в работу вводится Н-катионитный фильтр рабочей группы установки СВО-2.

Концентрация аммиака в теплоносителе должна поддерживаться на уровне, обеспечивающем концентрацию водорода в пределах от $2,2$ до $4,5 \text{ мг/дм}^3$.

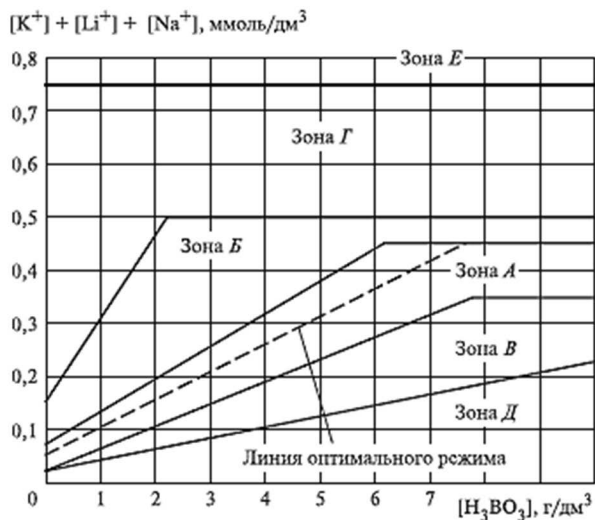


Рис. 12.4. Зависимость суммарной молярной концентрации катионов щелочных металлов ($[K^+] + [Li^+] + [Na^+]$) в теплоносителе первого контура от текущей концентрации борной кислоты в периоды работы реактора ВВЭР-1000 на мощности

Зона А соответствует диапазону допустимых значений; зоны Б и В соответствуют первому уровню отклонений; зоны Г и Д соответствуют второму уровню отклонений; зона Е соответствует третьему уровню отклонений.

Продолжительность работы энергоблока на энергетических уровнях мощности при отклонении одного или нескольких указанных в табл. 12.1 нормируемых показателей в пределах первого уровня не должна превышать 7 сут. с момента обнаружения отклонений. Суммарная продолжительность работы энергоблока с отклонениями по суммарной концентрации щелочных металлов в пределах первого уровня (зоны Б и В) не должна превышать 30 сут. в течение каждого топливного цикла работы реактора.

Продолжительность работы энергоблока на энергетических уровнях мощности при отклонении одного или нескольких указанных в табл. 12.1 нормируемых показателей в пределах второго уровня не должна превышать 24 ч с момента обнаружения.

Суммарная длительность работы энергоблока с превышениями концентрации хлорид-иона в пределах второго уровня не должна превышать 5 сут. в течение каждого топливного цикла

работы реактора. В случае повышения концентрации хлорид-иона в теплоносителе более $0,1 \text{ мг/дм}^3$ следует выявить и устранить источник увеличения концентрации хлорид-иона. При отклонении одного или нескольких указанных в табл. 12.1 нормируемых показателей до третьего уровня энергоблок должен быть незамедлительно переведен в «холодное» состояние.

Требования к качеству подпиточной воды первого контура и воды, направляемой на уплотнение главных циркуляционных насосов, должны удовлетворять следующим требованиям, приведенным в табл. 12.2.

Таблица 12.2

Диагностические показатели качества подпиточной воды и воды, подаваемой в систему уплотнения вала главных циркуляционных насосов первого контура:

Показатель	Контрольный уровень
Водородный показатель	5,9 – 10,3
Массовая концентрация аммиака, мг/дм^3 , не менее	3
Массовая концентрация хлорид-иона, мг/дм^3 , не более	0,1
Массовая концентрация растворенного кислорода, мг/дм^3 , не более	0,02
Массовая концентрация ионов натрия, мг/дм^3 , не более	1,0
Массовая концентрация кремниевой кислоты, мг/дм^3 , не более	0,5
Массовая концентрация железа, мг/дм^3 , не более	0,05
Массовая концентрация нефтепродуктов, мг/дм^3 , не более	0,1

При вводе в первый контур «чистого» конденсата или раствора борной кислоты, гидроксида калия и аммиака производится дозирование раствора гидразингидрата в количестве, обеспечивающем не менее чем двукратный его избыток по отношению к концентрации кислорода в этих растворах или в «чистом» конденсате.

12.1.3. Водно-химический режим второго контура

Водно-химический режим второго контура должен обеспечивать: минимальное количество отложений на теплообменной поверхности парогенераторов, в проточной части турбины

и в конденсатно-питательном тракте; предотвращение коррозионных и коррозионно-эрозионных повреждений конструкционных материалов парогенераторов, оборудования и трубопроводов второго контура; минимально достижимый объем сбросных регенерационных вод.

Одной из важнейших задач организации оптимального водно-химического режима второго контура АЭС с реакторами типа ВВЭР является минимизация скорости эрозионно-коррозионного износа оборудования для повышения надёжности его работы и уменьшение выноса продуктов коррозии конструкционных материалов с поверхностей оборудования. Особенно сложной задачей является подавление процессов эрозии-коррозии оборудования, работающего в области влажного пара и двухфазной среды. Именно эта область пароводяного тракта является основным источником поступления продуктов коррозии конструкционных материалов в теплоноситель.

Для подавления коррозионных процессов одним из важных факторов является значение рН водной среды, образующейся на поверхности конструкционных материалов при конденсации пара. Величина рН зависит от щелочных свойств реагентов, используемых для коррекции водно-химического режима и концентрации их в водной фазе, определяемой коэффициентом распределения. Наилучшую защиту способны обеспечить реагенты, обладающие высокими щелочными свойствами и низкими значениями коэффициентов распределения.

Водно-химический режим второго контура должен обеспечивать: минимальное количество отложений на теплообменной поверхности парогенераторов, в проточной части турбины и в конденсатно-питательном тракте; предотвращение коррозионных и коррозионно-эрозионных повреждений конструкционных материалов парогенераторов, оборудования и трубопроводов второго контура; минимально достижимый объем сбросных регенерационных вод.

В настоящее время наиболее распространённым конструкционным материалом для изготовления трубок парогенераторов АЭС с ВВЭР является аустенитная нержавеющая сталь. Её применение обусловлено высокой общей коррозионной стойкостью, что важно по условиям работы первого контура. Для изготовления

трубной системы конденсаторов используются сплавы на основе меди. В частности, до 2012 года все действующие энергоблоки АЭС с ВВЭР-1000 были оснащены конденсаторами с трубной системой из медно-никелевого сплава МНЖ-5-1.

Парогенераторы второго контура АЭС с реакторами ВВЭР-440 работают при давлении 4,7 МПа, а с реакторами ВВЭР-1000 – при давлении 6,4 МПа. Принципиальная тепловая схема второго контура АЭС с реакторами ВВЭР – 1000 приведена на рис. 12.5.

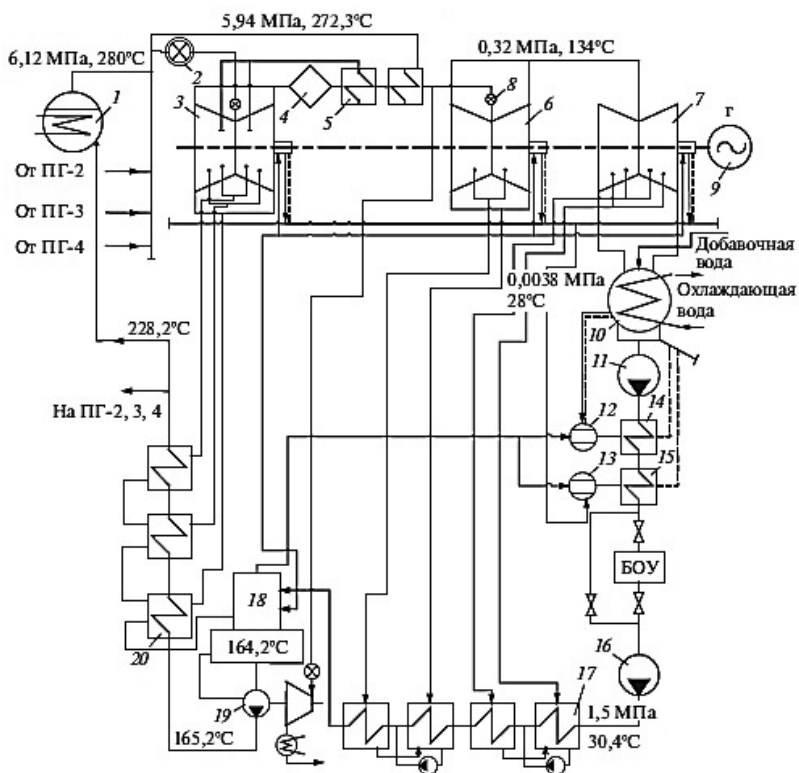


Рис. 12.5. Принципиальная тепловая схема второго контура:

- 1 – парогенератор; 2 – блок стопорно-регулирующих клапанов; 3 – ЦВД;
- 4 – сепаратор; 5 – пароперегреватель; 6 – ЦСД; 7 – ЦНД;
- 8 – отсекающая заслонка; 9 – турбогенератор; 10 – конденсатор;
- 11 – конденсатный насос первой ступени; 12 – основной эжектор;
- 13 – эжектор уплотнений; 14 – охладитель основного эжектора;
- 15 – охладитель эжектора уплотнений; 16 – конденсатный насос второй ступени;
- 17 – подогреватели низкого давления (ПНД); 18 – деаэратор;
- 19 – питательный насос; 20 – подогреватели высокого давления (ПВД)

В процессе работы производится контроль за качеством теплоносителя. Показатели ВХР второго контура делятся на нормируемые и диагностические.

Нормируемыми являются показатели, соблюдение которых обеспечивает проектный ресурс безопасной и надежной эксплуатации парогенератора и оборудования второго контура без снижения экономичности.

Диагностическими являются показатели, которые дополнительно информируют персонал о правильности ведения ВХР и отклонения которых указывают на нарушения в работе технологических систем обеспечения ВХР. Качество ВХР в пределах норм должно обеспечиваться системами обеспечения, методами поддержания и контроля. Нормы качества теплоносителя устанавливаются в зависимости от мощности энергоблока в данный период

До недавнего времени основным водно-химическим режимом второго контура на АЭС с реакторами ВВЭР-440 и ВВЭР-1000 был гидразинно-аммиачный водно-химический режим. Этот режим предусматривает дозирование в питательную воду гидразина и аммиака.

Нормы качества питательной и продувочной воды ПГ и ограничения по эксплуатации при отклонении одного или нескольких нормируемых показателей при гидразинно-аммиачном водно-химическом режиме при работе энергоблока на энергетических уровнях мощности менее 50% номинальной приведены в табл. 12.3 и 12.4, а на уровнях мощности более 50% – в табл. 12.5 и 12.6. [2].

Таблица 12.3

Нормы качества питательной воды при работе энергоблока на энергетических уровнях мощности менее 50% $N_{ном}$

Показатели	Питательная вода			
	Нормируемое значение	Уровень отклонения показателей от нормируемых значений		
		Первый уровень	Второй уровень	Третий уровень
<i>Нормируемые показатели</i> Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	Менее или равно 0,5	0,5–1,0	–	Более 1,0
Концентрация O_2 после деаэрата, мкг/дм ³	Менее или равно 10	10–50	30–100	Более 50

Окончание табл. 12.3

Показатели	Питательная вода			
	Нормируемое значение	Уровень отклонения показателей от нормируемых значений		
		Первый уровень	Второй уровень	Третий уровень
<i>Диагностические показатели</i>	<i>Контрольные значения показателей</i>			
Значения рН при 25° С	8,5–9,2			
Концентрация железа, мкг/дм ³	Менее или равно 20			
Концентрация меди за ПНД-4, мкг/дм ³	Менее или равно 5			
Концентрация гидразина, мкг/дм ³	Более 10			
Концентрация масел и тяжелых нефтепродуктов, мкг/дм ³	Менее или равно 100			

Таблица 12.4

Нормы качества продувочной воды при работе энергоблока на энергетических уровнях мощности менее 50% N_{ном}

Показатели	Продувочная вода ПГ из солевого отсека		
	Нормируемое значение	Уровень отклонения показателей от нормируемых значений	
		Первый уровень	Эксплуатационный предел
<i>Нормируемые показатели</i> Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	Менее или равно 9	9–15	Более 15
Концентрация натрия, мкг/дм ³	Менее или равно 1000	1000–1500	Более 1500
Концентрация хлорид-ионов, мкг/дм ³	Менее или равно 300	300–500	Более 500
Концентрация сульфат-ионов, мкг/дм ³	Менее или равно 600	600–1000	Более 1000
<i>Диагностический показатель</i>	<i>Контрольные значения показателей</i>		
Значение рН при 25° С	8,0–9,0		

Таблица 12.5

**Нормы качества питательной воды при работе энергоблока
на энергетических уровнях мощности более 50% $N_{ном}$**

Показатели	Питательная вода			
	Нормируемое значение	Уровень отклонения от нормируемых значений		
		Первый уровень	Второй уровень	Эксплуатационный предел
<i>Нормируемые показатели</i>				
Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	Менее или равно 0,3	0,3–0,5	0,5–1,0	Более 1,0
Концентрация кислорода после деаэратора, мкг/дм ³	Менее или равно 10 ^{1*}	10–30	30–50	Более 50
<i>Диагностические показатели</i>	<i>Контрольные значения показателей</i>			
Значение рН при 25° С	9,0 ± 0,2			
Концентрация железа, мкг/дм ³	Менее или равно 15			
Концентрация меди за ПНД-4, мкг/дм ³	Менее или равно 2,5			
Концентрация гидразина, мкг/дм ³	Более 10			
Концентрация масел и тяжелых нефтепродуктов, мкг/дм ³	Менее или равно 100			

Таблица 12.6

**Нормы качества продувочной воды ПГ (из «солевого» отсека)
на энергетических уровнях мощности более 50% $N_{ном}$**

Показатель	Нормируемые значения	Уровни отклонения		
		Первый	Второй	Эксплуатационный предел
Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	Менее 5	5–9	9–15	Более 15
Концентрация натрия, мкг/дм ³	Менее 300	500–1000	1000–1500	Более 1500
Концентрация хлорид-иона, мкг/дм ³	Менее 100	100–300	300–500	Более 500
Концентрация сульфат-иона, мкг/дм ³	Менее 200	200–600	600–1000	Более 100
рН при 25° С	8,5–9,2			

В последние годы разработаны и внедряются на ряде АЭС водно-химические режимы для обработки питательной воды морфолином и этаноламином, что позволило значительно снизить поступление продуктов коррозии конструкционных материалов в питательную воду и уменьшить скорость коррозионно-эрозионного износа трубопроводов и оборудования конденсатно-питательного тракта [3].

В настоящее время на энергоблоках АЭС с ВВЭР-1000 во втором контуре предусматривается поддержание одного из следующих ВХР [4].

На энергоблоках, имеющих в своем составе оборудование, изготовленное из медьсодержащих сплавов предлагается использовать следующие водно-химические режимы:

- коррекционная обработка рабочей среды морфолином и гидразин-гидратом (морфолиновый ВХР);
- коррекционная обработка рабочей среды этаноламином и гидразин-гидратом (этаноламиновый ВХР).

На энергоблоках АЭС с ВВЭР-1000, не имеющих в своем составе оборудования, изготовленного из медьсодержащих сплавов рекомендуется использовать:

- аммиачно-этаноламиновый с повышенными значениями рН питательной воды до 9,5–9,7, с коррекционной обработкой рабочей среды гидразином, этаноламином и аммиаком;
- аммиачно-морфолиновый с повышенными значениями рН питательной воды до 9,5–9,7 с коррекционной обработкой рабочей среды гидразином, морфолином и аммиаком.

В настоящее время указанные выше водно-химические режимы используются на ряде АЭС. Так, на энергоблоках № 1,2 Ростовской АЭС применяется ВХР с дозированием морфолина и гидразин-гидрата, на энергоблоках № 1–4 Балаковской АЭС, на энергоблоках № 1–3 Калининской АЭС и на энергоблоке № 5 Нововоронежской АЭС применяется ВХР с дозированием этаноламина и гидразин-гидрата. На энергоблоках № 3, 4 Ростовской АЭС проектом был предусмотрен аммиачно-морфолиновый ВХР с повышенными значениями рН питательной воды до 9,5–9,7 с коррекционной обработкой рабочей среды гидразином, морфолином и аммиаком [4].

Испытания, проведённые на энергоблоках Ростовской и Балаковской АЭС показали, что при использовании морфолинового и этаноламинового водно-химических режимов концентрация железа в питательной воде была ниже, чем при гидразинно-аммиачном водно-химическом режиме. Резко снизилась и скорость накопления продуктов коррозии железа в воде парогенератора (табл. 12.7, рис. 12.6). Поэтому в настоящее время разработан регламент для морфолинового и этаноламинового водно-химических режимов.

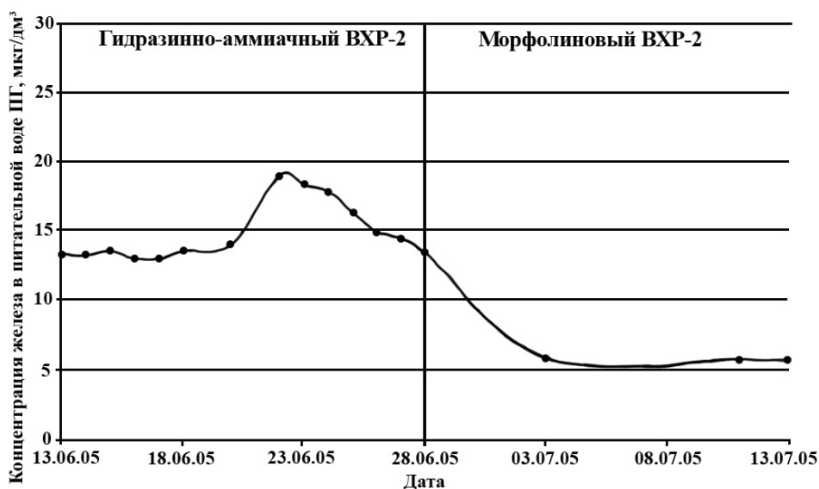


Рис. 12.6. Концентрация железа в питательной воде при различных водно-химических режимах

Таблица 12.7

Усредненные концентрации железа в рабочей среде второго контура, результаты расчета скорости накопления железа в парогенераторе при различных ВХР

Тип ВХР	Концентрация железа			Скорость накопления железа в ПГ, г/ч (осаждение железа в ПГ, %)	Вывод железа с продувочной водой, %
	Средние значения, мкг/дм³				
	питательная вода	пар	продувочная вода		
Гидразинно-аммиачный ВХР	14,20	5	19,5	13,7 (64,1)	0,9
Морфолиновый ВХР	5,14	менее 5 (3)	58,5	2,5(32,7)	9,4
Этаноламиновый ВХР	5,00	менее 5 (3)	42	2,5 (33,5)	6,9

Нормы качества питательной воды, продувочной воды и диагностические показатели качества конденсата турбин и насыщенного пара ПГ АЭС с ВВЭР-1000 для этаноламинового и морфолинового ВХР в соответствии с требованиями [4] приведены в табл. 12.8, 12.9, 12.10.

Таблица 12.8

**Нормы качества питательной воды парогенератора
при морфолиновом и этаноламиновом
водно-химических режимах**

Наименование показателя	Допустимое значение нормируемого показателя М/ЭТА	Допустимое значение диагностического показателя М/ЭТА
Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	$\leq 0,3/\leq 0,3$	–
Концентрация кислорода, мкг/дм ³	$\leq 5/\leq 5$	–
Величина рН, ед. рН	–	8,9–9,3/9,0–9,2
Концентрация железа, мкг/дм ³ , не более	–	10/10
Концентрация меди, мкг/дм ³ , не более	–	2,5/2,5
Концентрация морфолина/этанолamina, мг/дм ³	–	2,5–4,5/0,8–1,2
Концентрация гидразина, мкг/дм ³ , не менее	–	10/10
Концентрация нефтепродуктов, мкг/дм ³ , не более	–	50/50

Таблица 12.9

**Нормы качества продувочной воды парогенераторов
из «солевого» отсека при морфолиновом и этаноламиновом
водно-химических режимах**

Наименование показателя	Допустимое значение нормируемого показателя М/ЭТА	Допустимое значение диагностического показателя М/ЭТА
Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см	$\leq 5/\leq 5$	–
Концентрация натрия, мкг/дм ³	$\leq 100/\leq 100$	–
Концентрация хлорид-ионов, мкг/дм ³	$\leq 100/\leq 100$	–
Концентрация сульфат-ионов, мкг/дм ³	$\leq 200/\leq 200$	–
Величина рН, ед. рН	–	8,5–9,4 / 9,0–9,7

**Диагностические показатели качества конденсата
турбин и насыщенного пара ПГ**

Диагностический показатель	Конденсат турбины	Насыщенный пар
	Контрольный уровень	
Удельная электропроводность Н-катионированной пробы, мкСм/см, не более	0,3	0,3
Концентрация кислорода, мкг/дм ³ , не более	30	–
Концентрация натрия, мкг/дм ³ , не более	1,5	–

К системам обеспечения ВХР относятся: химводоочистка; система конденсации и дегазации; блочная обессоливающая установка; установка коррекционной обработки рабочей среды второго контура; деаэраторы; система продувки ПГ; установка очистки продувочной воды ПГ (СВО-5).

К методам поддержания ВХР относятся: коррекционная обработка рабочей среды второго контура; обработка рабочей среды перед остановом блока для консервации оборудования на период останова; химические промывки ПГ; обеспечение высокой плотности вакуумной части конденсаторов турбоустановок по охлаждающей воде и воздуху; предпусковые промывки обессоленной водой конденсатно-питательного тракта.

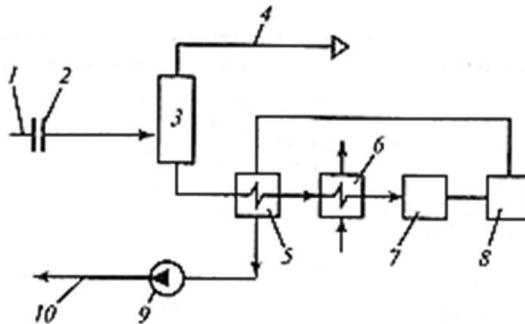


Рис. 12.7. Схема байпасной очистки воды парогенератора при пониженном давлении:

- 1 – подача воды на очистку; 2 – дроссельная шайба; 3 – расширитель;
- 4 – сброс пара в деаэратор; 5 – регенеративный подогреватель;
- 6 – доохладитель; 7 – катионитный фильтр; 8 – анионитный фильтр;
- 9 – насос возврата очищенной воды в парогенератор;
- 10 – подача воды в парогенератор

Надёжный водно-химический режим АЭС с ВВЭР требует очистки всего потока конденсата турбины, высокого качества добавочной воды, непрерывной байпасной очистки воды парогенератора. Байпасную очистку воды парогенератора можно проводить при полном или пониженном давлении. На рис.12.7 приведена схема байпасной очистки воды парогенератора при пониженном давлении.

Для очистки конденсата используется 2-х ступенчатая схема. В качестве первой ступени очистки могут использоваться электромагнитные фильтры, основное назначение которых состоит в удалении содержащихся в потоке турбинного конденсата взвешенных частиц оксидов железа. Удаление оксидов железа происходит в слое стальных шариков, намагниченных с помощью магнитного поля, создаваемого обмоткой внешнего электромагнита. Для удаления растворённых примесей в качестве второй ступени очистки используются фильтры смешанного действия с выносной регенерацией. В качестве примера на рис.12.8 приведена принципиальная схема блочной обессоливающей установки на одной из АЭС.

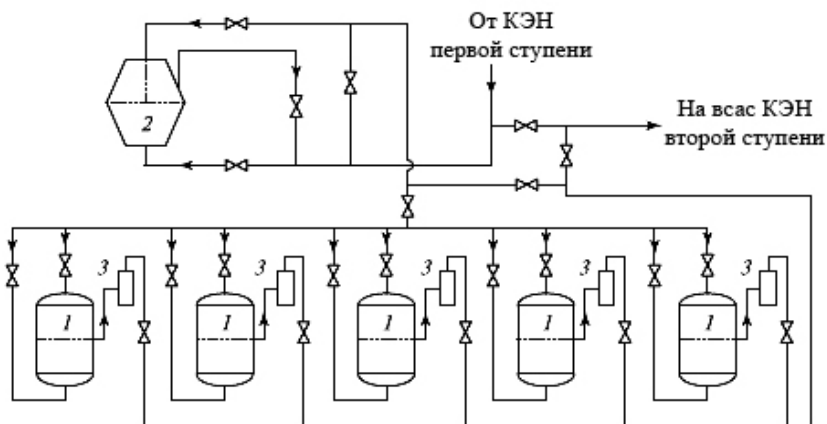


Рис. 12.8. Принципиальная схема блочной обессоливающей установки
 1 – фильтр смешанного действия; 2 – электромагнитный фильтр;
 3 – фильтр-ловушка

Одной из причин ухудшения качества теплоносителя во втором контуре АЭС являются присосы охлаждающей воды в конденсаторе. Выше отмечалось, что до недавнего времени основным конструкционным материалом для изготовления трубной системы конденсаторов были сплавы на основе меди. В период с 2012 по 2016 года на всех энергоблоках с ВВЭР-1000 была выполнена замена трубной системы конденсаторов паровых турбин на нержавеющие стали TP 316L или титановые сплавы BT1-0. Это привело к резкому снижению протечек охлаждающей воды в конденсаторах.

Поступление примесей в парогенератор за счёт присосов охлаждающей воды (натрия, хлорид и сульфат-ионов и т.д.) снизилось в среднем от 8 до 10 раз [5]. Переход к новой трубной системе в конденсаторах позволил значительно снизить концентрации коррозионно-агрессивных примесей в продувочной воде парогенератора; практически исключена опасность концентрирования агрессивных примесей в зонах ухудшенной циркуляции среды; улучшились условия работы фильтров установки очистки продувочной воды парогенераторов; снизился объем сбросных вод в окружающую среду за счет сокращения числа регенераций фильтров смешанного действия блочной обессоливающей установки [5].

12.2. Водно-химические режимы одноконтурных атомных электростанций

В настоящее время на одноконтурных атомных электростанциях применяются два типа кипящих реакторов: корпусные и каналные. В России используются кипящие реакторы каналного типа с графитовым замедлителем, а на зарубежных атомных электростанциях преимущественное распространение получили кипящие реакторы корпусного типа с водным замедлителем.

На рисунке 12.9 представлена тепловая схема атомной АЭС с реактором РБМК (реактор большой мощности кипящий) каналного типа.

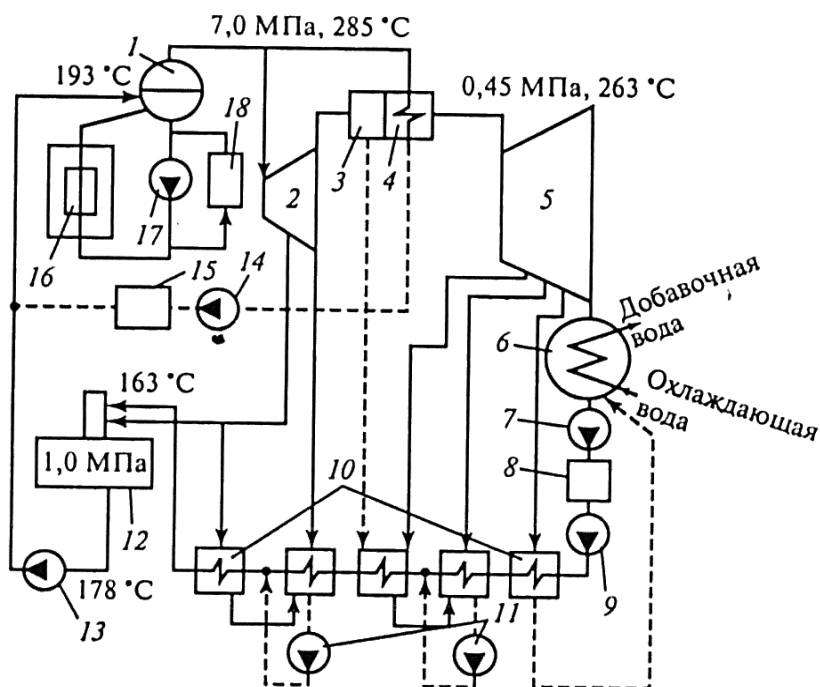


Рис. 12.9. Принципиальная тепловая схема одноконтурной АЭС:

- 1 – барабан-сепаратор; 2 – цилиндр высокого давления турбины;
 3 – промежуточный сепаратор; 4 – промежуточный пароперегреватель;
 5 – цилиндр низкого давления турбины; 6 – конденсатор; 7 – конденсатный насос первого подъема; 8 – установка конденсатоочистки; 9 – конденсатный насос второго подъема; 10 – подогреватели низкого давления; 11 – сливные насосы;
 12 – деаэрактор; 13 – питательный насос; 14 – насос закачки конденсата греющего пара промежуточного пароперегревателя; 15 – высокотемпературный механический фильтр; 16 – активная зона реактора; 17 – главный циркуляционный насос; 18 – очистная установка на реакторной воде (байпасная очистка)

Отличительными признаками реактора РБМК считаются: 1661 технологический канал с топливом и теплоносителем, что допускает поканальную перегрузку топлива; наличие графитового замедлителя, в котором установлены каналы; легководный кипящий теплоноситель в контуре многократной принудительной циркуляции с подачей отсепарированного пара в турбину.

Основными достоинствами реакторной установки этого типа является отсутствие толстостенного корпуса и парогенераторов, а также потенциально высокая способность контура работать в условиях естественной циркуляции теплоносителя, возможность регулировать расход теплоносителя в каждом канале, осуществлять индивидуальный контроль целостности каналов и контролировать параметры теплоносителя в каждом канале.

К недостаткам реакторных установок РБМК можно отнести большие размеры реактора, разветвлённость системы подвода-отвода теплоносителя, значительное количество конструкционных материалов, радиоактивность пара, поступающего на турбину.

Реакторная установка включает реактор РБМК-1000, контур многократной принудительной циркуляции (КМПС) и вспомогательные системы. Пароводяная смесь (со средним массовым паросодержанием около 15%) из реактора поступает в барабан-сепаратор, в котором отделяется от влаги. Далее насыщенный пар давлением 7,0 МПа из четырёх барабанов-сепараторов направляется в цилиндры высокого давления (ЦВД) двух турбин К-500-65/3000, где он существенно увлажняется. Для предотвращения эрозионно-коррозионного износа лопаток турбин после ЦВД устанавливается промежуточный сепаратор. Влага, отделившаяся в сепараторе, направляется в систему регенерации, а осушенный пар в промежуточный пароперегреватель, после которого он поступает в цилиндр низкого давления (ЦНД) турбины, где происходит конечное расширение пара и он поступает в конденсатор.

После конденсатора конденсат пара с помощью конденсатного насоса первой ступени прокачивается через конденсатоочистку, которая служит для удаления примесей, содержащихся в конденсате пара. После конденсатоочистки установлен насос, с помощью которого конденсат прокачивается через систему регенеративных теплообменников, служащих для повышения температуры конденсата.

Далее конденсат поступает в деаэратор, в котором происходит удаление газов, в частности, кислорода. Из деаэратора питательная вода забирается питательным насосом и подаётся в барабан-сепаратор, где смешивается с реакторной водой.

В реакторной установке осуществляется принудительная циркуляция посредством главного циркуляционного насоса (ГЦН). За счёт теплоты, выделяющейся в активной зоне канального реактора, происходит испарение части циркулирующей реакторной воды, и подача пароводяной смеси в барабан-сепаратор для отделения насыщенного пара от влаги и возврата влаги в циркуляционный контур реактора.

Для удаления примесей, содержащихся в реакторной воде, используется система очистки. Высокая радиоактивность реакторной воды требует организации очистки воды непосредственно у реактора в дополнительном замкнутом контуре специальной очистной установки.

Тепловая схема одноконтурной АЭС, представленная на рис. 12.9, замкнута, что необходимо в связи с радиоактивностью пара и конденсата.

Основными конструкционными материалами на одноконтурных АЭС являются нержавеющие и углеродистые стали. Так трубопроводы главного циркуляционного контура изготавливаются из стали 08X18H10T, трубопроводы свежего пара и питательной воды из нержавеющих и легированных сталей. Корпус реактора изготавливается из углеродистой стали, но плакируется слоем нержавеющей стали, трубы конденсаторов изготавливаются из сплавов на основе меди или титана. В качестве конструкционного материала тепловыделяющих элементов в подавляющем большинстве случаев применяются сплавы циркония.

Водно-химический режим (ВХР) одноконтурных АЭС должен обеспечивать:

- целостность защитных барьеров (оболочек тепловыделяющих элементов, границ контура теплоносителя, герметичных ограждений локализирующих систем безопасности);
- коррозионную стойкость конструкционных материалов оборудования и трубопроводов в течение срока эксплуатации АЭС;
- минимальное количество отложений на теплопередающих поверхностях оборудования и трубопроводов;
- радиационную безопасность персонала АЭС (ВХР АЭС должен быть направлен на улучшение радиационной обстановки, формирующейся при росте отложений активированных продуктов коррозии).

На одноконтурных АЭС предъявляются высокие требования к водно-химическому режиму. Одной из причин этого является непрерывная подача в реактор питательной воды, содержащей примеси. Несмотря на то, что реакторы РБМК работают при средних давлениях (7,0 МПа), требования к организации их водно-химического режима более высокие, чем требования к водно-химическому режиму энергоблоков сверхвысоких параметров на тепловых электростанциях, работающих на органическом топливе. Необходимость высокой чистоты питательной воды связана с качеством реакторной воды, в которой содержатся минеральные примеси, поступающие с питательной водой, продукты коррозии конструкционных материалов, продукты радиолитического распада воды, благородные газообразные продукты деления ядерного топлива.

Все эти примеси в той или иной степени будут поступать в пар и влиять на радиационную обстановку оборудования – турбина, конденсатор, трубопроводы и др.

Надежность работы одноконтурных АЭС в значительной степени зависит от наличия отложений на тепловыделяющих элементах (ТВЭлах), которые могут привести к перегреву оболочек ТВЭлов, их аварийному разрушению и активации реакторной воды и образующегося пара, что отрицательно отразится на условиях эксплуатации АЭС.

Как естественные примеси, так и продукты коррозии конструкционных материалов, проходя через активную зону реактора, становятся радиоактивными. Характеристики радиоактивных изотопов естественных примесей и продуктов коррозии, содержащихся в реакторной воде, приведены в табл.12.11 и 12.12. Из этих таблиц следует, что наибольшее значение имеет радиоактивность продуктов коррозии как по характеру излучения (в основном γ -излучение), так и по периоду полураспада. Образование отложений продуктов коррозии на деталях главного циркуляционного насоса и арматуре приведет к ухудшению их работы и доступности для ремонта. Еще большие осложнения в ходе эксплуатации могут возникнуть при отложениях продуктов коррозии на элементах системы управления и защиты реактора.

Таблица 12.11

Характеристики радиоактивных изотопов естественных примесей воды реакторов

Радиоактивные изотопы	Содержание в естественной смеси, %	Период полураспада	Характер излучения
Анионы: ²⁸ Si	92,7	2,6 ч	β
³² P	100	14,3 сут	β
³⁵ S	4,15	81,1 сут	β
³⁷ S	0,016	5,04 мин.	β
³⁶ Cl	75,4	210·10 ² лет	β
³⁸ Cl	24,6	37,5 мин.	β и γ
Катионы: ²⁴ Na	100	14,8 ч	γ
²⁷ Mg	11,29	10,2 мин.	β и γ
⁴⁵ Ca	2,06	152 сут	β
⁴⁹ Ca	0,18	2,5 ч	β
⁴⁹ Ca	0,18	30 мин.	β

Таблица 12.12

Характеристики радиоактивных изотопов примесей, переходящих в воду реакторов в результате процессов коррозии

Радиоактивные изотопы	Содержание в естественной смеси, %	Период полураспада	Характер излучения
В связи с коррозией стали: ⁵¹ Cr	4,31	26,5 сут	γ
⁵⁶ Mn	100	2,59 ч	β и γ
⁵⁹ Fe	0,31	46 сут	β и γ
⁶⁰ Co	100	5,3 лет	γ
⁶⁶ Ni	30,9	4,34 мин	γ
В связи с коррозией латуней: ⁶⁴ Cu	69,1	12,9 ч	γ
⁶⁵ Zn	0,88	2,5 ч	β и γ
⁶⁵ Zn	48,80	250 сут	γ
⁶⁹ Zn	18,56	13,8 ч	γ
⁶⁹ Zn	18,56	57 мин	γ
⁷¹ Zn	0,62	2,2 мин	γ
В связи с коррозией циркониевых сплавов: ⁶⁹ Zr	17,4	65 сут	β и γ
⁷¹ Zr	2,8	17 ч	β и γ

Поэтому необходимо обеспечивать высокое качество воды реакторов одноконтурных АЭС. Соответствующие нормы приведены в табл. 12.13 [6].

Под действием различных видов реакторного излучения в реакторной воде протекает радиолиз, в результате которого происходит образование газообразных H_2 и O_2 :



Образовавшиеся H_2 и O_2 в соответствии с коэффициентами распределения переходят из кипящей воды в насыщенный пар. Концентрация кислорода в реакторной воде реакторов РБМК обычно не превышает $0,1 \text{ мг/дм}^3$, в паре она может достигать 40 мг/дм^3 .

Для подавления радиолиза в реакторную воду можно было бы дозировать газообразный водород, но в связи с его переходом в пар количество водорода, необходимое для связывания радиолитического кислорода, резко повышает стоимость эксплуатации. Другим путем подавления радиолиза воды может быть дозирование аммиака, который под влиянием излучений разлагается с образованием водорода:



Однако в этом случае возникает опасность образования в реакторной воде азотной кислоты:



При появлении HNO_3 рН реакторной воды может снизиться, в результате чего увеличится скорость протекания коррозионных процессов.

В настоящее время на одноконтурных АЭС с реакторами типа РБМК используется только бескоррекционный водно-химический режим. К недостаткам этого режима относится возможность снижения рН реакторной воды до значений ниже 6,5. Для предотвращения снижения рН питательной воды используется 100 %-ная очистка турбинного конденсата. Кроме того, осуществляется очистка реакторной воды.

Средствами обеспечения и поддержания ВХР основного контура энергоблока АЭС с РБМК-1000 являются[6]:

– непрерывная очистка части воды контура многократной принудительной циркуляции (КМПЦ) при энергетическом режи-

ме работы энергоблока, при пуске энергоблока после ремонта или после частичной разгрузки реактора в период снижения мощности последнего, а также при стояночных режимах, если возможна организация циркуляции воды в контуре;

- очистка конденсата турбины и всех потоков водного теплоносителя, поступающих в конденсатор турбины;
- подпитка водой требуемого качества;
- дегазация конденсата турбины и питательной воды;
- отсос неконденсирующихся газов из конденсатора турбины, подогревателей низкого давления и бойлеров;
- пассивация внутренних поверхностей конденсатно-питательного тракта и дезактивация КМПЦ для проведения среднего (капитального) ремонта;
- циркуляционная промывка химобессоленной водой конденсатно-питательного тракта перед пуском энергоблока после ремонта с подключением фильтров конденсатоочистки и использованием линии рециркуляции деаэратор – конденсатор;
- циркуляционная промывка химобессоленной водой КМПЦ перед пуском энергоблока после ремонта с подключением фильтров установки байпасной очистки воды КМПЦ.

Кроме 100%-ной очистки турбинного конденсата осуществляется очистка реакторной воды по двум основным схемам: при полном давлении реакторной воды и при сниженном давлении.

В первом случае для преодоления сопротивления установки очистки реакторной воды может быть использован перепад давления, создаваемый главным циркуляционным насосом (ГЦН); во втором случае для возврата очищенной воды в контур реактора требуется специальный насос.

Во всех установках очистки реакторной воды используются ионитные фильтры, перед которыми устанавливаются теплообменники для снижения температуры реакторной воды примерно до 40 °С.

На рисунке 12.10 представлена схема очистки реакторной воды на Ленинградской АЭС [7].

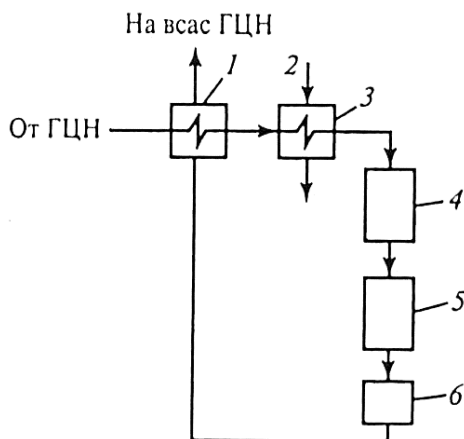


Рис. 12.10. Схема очистки воды реакторов РБМК-1000 на Ленинградской АЭС:

- 1 – регенеративный теплообменник; 2 – подача воды из регенеративной системы блока; 3 – теплообменник доохлаждения; 4 – намывной фильтр; 5 – фильтр смешанного действия; 6 – дополнительная ловушка

Отклонение нормируемых показателей качества теплоносителя от предельных значений приводит к нарушению нормальной эксплуатации вследствие негативных эффектов, в частности, за счет коррозионных повреждений. На АЭС для нормируемых показателей качества определены контрольные уровни (уровни действий), эксплуатационные пределы и в отдельных случаях регламентированы уровни действий обслуживающего персонала при отклонениях нормируемых показателей качества от эксплуатационных пределов, в том числе оперативное вмешательство персонала в работу систем обеспечения ВХР, снижение мощности или останов реактора. Нормируемые показатели необходимо измерять с использованием метрологически аттестованных методик и средств контроля.

Нормальная эксплуатация – эксплуатация в определенных проектом эксплуатационных пределах параметров и условиях.

Контрольные уровни – значения показателей качества теплоносителя, установленные для оперативного контроля, закрепления достигнутого уровня ниже эксплуатационных пределов, обеспечения совершенствования ВХР в целях повышения радиационной безопасности персонала, увеличения ресурса работы оборудования, повышения надежности и безопасности его эксплуатации.

Таблица 12.13

Качество теплоносителя на одноконтурных АЭС с реакторами типа РБМК-1000

Наименование показателя		Значение показателей качества										
		Вода КМПЦ		Конденсат после конденсатоочистки		Питательная вода		Вода контура СУЗ		Вода заполнения и подпиточная вода контура		
		нормир.-емье	диагно-стические	нормир.-емье	диагно-стические	нормир.-емье	диагно-стические	нормир.-емье	диагно-стические	нормир.-емье	диагно-стические	
1	Удельная электропроводность, мкСм/см, не более	0,3	-	0,1	-	0,1	-	-	-	-	-	1,3
2	Водородный показатель рН	-	6,5 – 8,0	-	-	-	-	4,5 – 6,5	-	-	-	5,5 – 7,2
3	Массовая концентрация меди, мкг/дм ³ , не более	10	-	-	2	-	2	-	-	-	-	-
4	Массовая концентрация хлорид-ионов, мкг/дм ³ , не более	20	-	-	2	-	2	20	-	10	-	-

Продолжение табл. 12.13

Наименование показателя		Значение показателей качества									
		Вода КМПП		Конденсат после конденсатоочистки		Питательная вода		Вода контура СУЗ		Вода заполнения и подпиточная вода контура	
		нормир.- емь	диагно- стические	нормир.- емь	диагно- стические	нормир.- емь	диагно- стические	нормир.- емь	диагно- стические	нормир.- емь	диагно- стические
5	Массовая концентрация сульфат-ионов, мкг/дм ³ , не более	-	30	-	3	-	3	-	50	-	10
6	Массовая концентрация нитрат-ионов, мкг/дм ³ , не более	-	15	-	2	-	2	-	1500	-	5
7	Массовая концентрация растворенного кислорода, мкг/дм ³ , не более	-	-	-	50	20	-	-	-	-	-
8	Массовая концентрация кремниевой кислоты, мкг/дм ³ , не более	-	200	-	-	-	-	-	-	-	-

Продолжение табл. 12.13

Наименование показателя		Значение показателей качества											
		Вода КМПЦ		Конденсат после конденсатоочистки		Питательная вода		Вода контура СУЗ		Вода заполнения и подпиточная вода контура			
		нормир.- мье	диагности- ческие	нормир.- мье	диагности- ческие	нормир.- мье	диагности- ческие	нормир.- мье	диагности- ческие	нормир.- мье	диагности- ческие		
9	Массовая концен- трация железа, мкг/дм ³ , не более	-	10	-	-	-	5	-	5	-	-	-	-
10	Массовая концен- трация натрия, мкг/дм ³ , не более	-	20	-	2	-	2	-	-	-	-	10	-
11	Массовая концен- трация нефтепро- дуктов, мкг/дм ³ , не более	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-
12	Массовая концен- трация алюминия, мкг/дм ³ , не более	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-

Наименование показателя	Значение показателей качества										
	Вода КМПЦ		Конденсат после конденсатоочистки		Питательная вода		Вода контура СУЗ		Вода заполнения и подпиточная вода контура		
	нормир.-емье	диагно-стические	нормир.-емье	диагно-стические	нормир.-емье	диагно-стические	нормир.-емье	диагно-стические	нормир.-емье	диагно-стические	
13	Удельная активность, по радионуклидам, Бк/дм ³ , не более	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		–	4x10 ⁴	–	–	–	–	–	–	–	–
		–	5x10 ⁴	–	–	–	–	–	–	–	–
		–	4x10 ⁵	–	–	–	–	–	–	–	–
		–	6x10 ⁵	–	–	–	–	–	2x10 ⁵	–	–
		–	1x10 ⁶	–	–	–	–	–	–	–	–

Примечания. 1. Нормируемый показатель «Массовая концентрация растворенного кислорода в питательной воде» определяется после деаэрации. 2. При ведении водно-химического режима с дозированием газообразного кислорода в конденсат значение диагностического показателя «Массовая концентрация растворенного кислорода в конденсате турбин после конденсатоочистки» поддерживать в диапазоне от 150 до 200 мкг/дм³. 3. Водородный показатель pH определять при удельной электрической проводимости более 0,3 мкСм/см. 4. Предельно допустимую величину присосов охлаждающей воды в конденсаторах турбин определять по удельной электропроводности конденсата турбин на напоре конденсатных насосов первого подъема. В зависимости от качества охлаждающей воды удельная электропроводность должна быть для: САЭС – не более 0,20 мкСм/см; КуАЭС – не более 0,25 мкСм/см; ЛАЭС – не более 0,40 мкСм/см.

При увеличении удельной электропроводности конденсата турбин до указанного значения принять оперативные меры по поиску и устранению присосов охлаждающей воды в конденсаторах турбин

Контрольные уровни установлены с учетом результатов статистической обработки базы эксплуатационных данных по качеству теплоносителя АЭС с РБМК-1000 и в соответствии с основным принципом эксплуатации, который состоит в том, что АЭС должны работать с минимальным уровнем вредных примесей в водных средах, достигнутым в настоящее время на энергоблоках с реакторами РБМК-1000.

Эксплуатационные пределы – значения параметров и характеристик состояния систем (элементов) и АЭС в целом, заданных проектом для нормальной эксплуатации (табл. 12.13).

Первый уровень действий соответствует предельному значению нормируемого показателя, при отклонениях от которого не гарантируется долгосрочная надежность оболочек тепловыделяющих сборок, оборудования и трубопроводов, поэтому необходимо изменение режима эксплуатации.

Первый уровень действий предусматривает:

- действия для выяснения причин и корректирующие воздействия для устранения отклонения нормируемого показателя, которые должны быть реализованы настолько оперативно, насколько это практически возможно, но не более чем за 7 сут после регистрации нарушения;

- переход к действиям второго уровня, если отклонения нормируемого показателя за пределы первого уровня не удается устранить в течение 7 сут после регистрации нарушения при работе реактора на мощности.

Второй уровень действий соответствует предельному значению нормируемого показателя, при отклонении от которого существенное повреждение оболочек тепловыделяющих сборок, оборудования и трубопроводов КМПЦ может происходить в течение короткого периода времени, поэтому необходимо незамедлительное устранение нарушения.

Второй уровень действий предусматривает:

- снижение мощности реактора до 50 % номинальной в соответствии с технологическим регламентом по эксплуатации АЭС;

– при работе энергоблока при сниженном уровне мощности реактора реализацию действий для выяснения причин и корректирующих воздействий для устранения отклонения нормируемого показателя от эксплуатационного предела настолько оперативно, насколько это практически возможно, но не более чем за 3 сут. после регистрации нарушения;

– допустимое время работы при сниженном уровне мощности, которое составляет 3 сут. после регистрации нарушения. При невозможности достижения за указанное время значений нормируемых показателей качества воды КМПЦ, соответствующих эксплуатационным пределам, необходимо перейти к действиям третьего уровня.

Третий уровень действий соответствует предельному значению нормируемого показателя качества теплоносителя, при отклонении от которого не допускается эксплуатация энергоблока.

Третий уровень действий предусматривает:

– через 4 ч. после подтверждения результатов химического анализа останов энергоблока с последующим расхолаживанием в соответствии с технологическим регламентом по эксплуатации АЭС.

Уровни отклонений нормируемых показателей качества воды КМПЦ и воды контура СУЗ представлены в табл. 12.14 и 12.15.

Таблица 12.14

Уровни отклонений нормируемых показателей качества воды КМПЦ

Наименование показателя		Значения показателей качества		
		Уровни отклонений		
		первый	второй	третий
1	Удельная электропроводность, мкСм/см	$0,3 < \chi \leq 1,0$	$1,0 < \chi < 3,0$	$\chi \geq 3,0$
2	Массовая концентрация хлорид-ионов, мкг/дм ³	$20 < Cl \leq 50$	$50 < Cl < 100$	$Cl \geq 100$
3	Массовая концентрация меди, мкг/дм ³	$10 < Cu \leq 20$	$20 < Cu < 50$	$Cu \geq 50$

**Уровни отклонений нормируемых показателей
качества воды контура СУЗ**

Наименование показателя		Значения показателей качества	
		Уровни отклонений	
		второй	третий
1	Водородный показатель рН	6,5 < рН < 6,8 4,2 < рН < 4,5	рН ≥ 6,8 рН ≤ 4,2
2	Массовая концентрация хлорид-ионов, мкг/дм ³	20 < Cl < 100	Cl ≥ 100

После реализации второго или третьего уровня действий производится расследование в соответствии с требованиями Положения о порядке расследования и учета нарушений в работе атомных станций (ПНАЭГ-12-005-97). При внезапном ухудшении качества теплоносителя, выводящем показатели качества на второй или третий уровни действий, минуя предыдущие, действия на этих уровнях начинаются с момента обнаружения нарушения.

При отклонениях значений показателей качества теплоносителя от контрольных уровней необходимо собрать статистические данные по отклонениям, произвести анализ источников поступлений примесей и анализ работы оборудования, выявить источник ухудшения качества и приступить к его устранению.

При работе энергоблока в энергетическом режиме отклонения нормируемых показателей от контрольных уровней должны быть устранены в течение 1 мес.

При невозможности приведения нормируемых показателей качества к контрольным уровням (при наличии неустраняемых объективных причин) для установления новых контрольных уровней должен быть подготовлен отчет с указаниями выявленных причин отклонения и программой корректирующих мероприятий, который представляется для рассмотрения в эксплуатационную организацию.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какое оборудование включает в себя первый контур на 2-х контурных АЭС с реакторами ВВЭР?
2. Какой водно-химический режим используется в первом контуре АЭС с ВВЭР?
3. Основное назначение использования борной кислоты в первом контуре АЭС с ВВЭР?
4. Как регулируется качество реакторной воды?
5. Основные водно-химические режимы второго контура АЭС с ВВЭР и пути поступления примесей во второй контур АЭС с ВВЭР?
6. Какие основные способы поддержания качества питательной воды в парогенераторе?
7. В чём состоят особенности организации водно-химического режима на АЭС с реакторами РБМК?
8. Какие водно-химические режимы используются на АЭС с реакторами РБМК?
9. Какие технические средства применяются для регулирования качества теплоносителя на АЭС с реакторами РБМК?
10. Чем определяется выбор нормируемых и диагностических показателей для контроля за качеством теплоносителя?
11. Напишите реакцию радиолиза воды в реакторной воде. Какие способы подавления радиолиза воды используются на одноконтурных и двухконтурных АЭС? Напишите реакции, описывающие этот процесс.
12. На рис.12.4 приведены зависимости, показывающие соотношение между концентрациями ионов щелочных металлов в воде и текущей концентрацией борной кислоты. Определить мероприятия, которые необходимо выполнить в случае перехода показателей из зоны А в зоны Б или В.

Список использованной литературы

1. Стандарт предприятия. Водно-химический режим первого контура энергоблоков атомных электростанций с реакторами ВВЭР-1000. Нормы качества рабочей среды и средства их обеспечения. – Министерство РФ по атомной энергетике. 1999.

2. Стандарт организации СТО 1.1.1.07.003.0818. – 2010 Ведение водно-химического режима второго контура на АЭС с ВВЭР 1000., включающего все применяемые режимы (гидразинно-аммиачный, морфолиновый, этаноламиновый).

3. Тяпков, В.Ф. Ведение водно-химического режима II контура АЭС с ВВЭР на энергоблоках с отсутствием медьсодержащих сплавов/ В.Ф. Тяпков, // Теплоэнергетика. – 2014. – № 7. – С. 42–47.

4. СТО 1.1.1.07.003.0818-2016 Водно-химические режимы второго контура АЭС с ВВЭР-1000. Нормы качества рабочей среды и средства их обеспечения.

5. Тяпков, В.Ф. Анализ ведения водно-химического режима на АЭС с реакторами ВВЭР-1000 до и после реконструкции трубной системы конденсаторов турбин / В.Ф. Тяпков // Теплоэнергетика, 2020.

6. ГОСТ 26841 – 86 Водно-химический режим атомных электростанций с кипящими реакторами большой мощности. Нормы качества водного теплоносителя основного контура и контура системы управления и защиты средств его обеспечения. – М.: Изд-во стандартов, 1987.

7. Петрова, Т.И. Технология организации водно-химического режима атомных электростанций / Т.И. Петрова, В.Н. Воронов, Б.М. Ларин. – М.: Издательский дом МЭИ, 2012.

Глава 13. УДАЛЕНИЕ ОТЛОЖЕНИЙ ИЗ ПАРОВОДЯНОГО ТРАКТА ТЭС И АЭС

При эксплуатации энергетического оборудования на его поверхностях образуются отложения. Состав и количество отложений зависят от типа оборудования, параметров его работы, качества теплоносителя, условий эксплуатации и других факторов.

Наличие отложений на внутренних поверхностях нагрева котлов приводит к снижению коэффициента теплопередачи и к повышению температуры металла, при которой возможен перегрев труб. Кроме того, под слоем отложений, как правило, интенсифицируются коррозионные процессы.

Образование отложений в проточной части паровых турбин, особенно в ЦВД, приводит к снижению их мощности и надежности работы.

Поэтому периодически производятся очистки (промывки) оборудования от отложений. Выбор реагентов для проведения *химических промывок* определяется многими факторами, основными из которых являются состав отложений, тип оборудования и конструкционные материалы, из которых оборудование изготовлено.

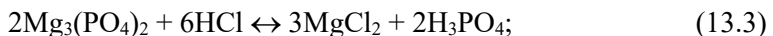
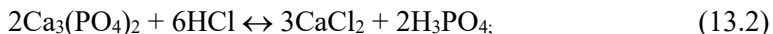
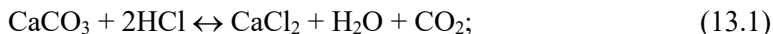
13.1. Основные принципы химических промывок поверхностей нагрева паровых котлов

Выше отмечалось, что выбор реагентов, которые используются для химических промывок, в основном, определяется составом отложений.

Основная задача при проведении промывок – перевести трудно растворимые соединения, находящиеся на поверхности металла, в растворенное соединение. Основные принципы, лежащие в основе этого процесса, зависят как от состава отложений, так и от состава моющего раствора. В настоящее время наиболее широко используются следующие принципы химических промывок:

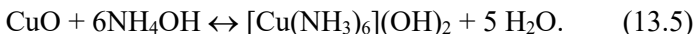
А. Перевод трудно растворимого в воде соединения в растворимое непосредственным воздействием на него реагента.

Практическое применение этот принцип находит при удалении карбоната кальция или фосфата кальция и магния с поверхности металла путем растворения их в растворе соляной кислотой:



Б. Образование комплексных соединений, хорошо растворимых в воде.

В частности, этот принцип положен в основу удаления отложений меди с теплопередающих поверхностей при обработке их раствором аммиака, в результате чего образуются аммиакаты меди:



В. Превращение трудно растворимых в воде отложений в другие трудно растворимые соединения, которые могут растворяться в кислоте или в других растворах.

Примером использования этого принципа является удаление отложений сульфата и силиката кальция. Эти отложения удаляются в две стадии: сначала обрабатываются растворами Na_3PO_4 или Na_2CO_3 :



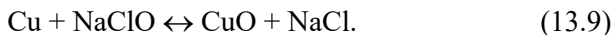
Затем растворение образовавшихся трудно растворимых соединений $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaCO_3 производится с помощью соляной кислоты в соответствии с реакциями (13.1) и (13.2).

Этот же способ лежит в основе удаления оксидов железа. В этом случае оксиды трехвалентного железа (Fe_2O_3) переводятся (восстанавливаются) в оксиды двухвалентного железа (FeO) с помощью восстановителя, например, гидразина:



Образующийся оксид двухвалентного железа (FeO) растворяют в соляной кислоте (уравнение 13.4) или используют комплексообразователи, например, этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТК).

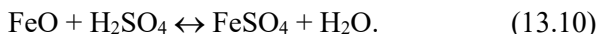
К этому же принципу может быть отнесена обработка окислителями отложений, содержащих металлическую медь. В качестве окислителей могут использоваться персульфат аммония, нитрат или гипохлорид натрия:



Далее обработка отложений может проводиться комплексообразующими реагентами (аммиак, моноцитрат аммония, Трилон Б и др.).

Г. Разрушение подслоя отложений, прочно связанного с поверхностью металла, с последующим удалением разрыхленных отложений потоком воды.

На этом принципе основано удаление смешанных отложений, состоящих из продуктов коррозии железа и соединений кальция, путем растворения подслоя FeO серной или соляной кислотами обычно при повышенной температуре:



К этому же принципу можно отнести обработку гидразином при высокой температуре (~ 300 °C) отложений, состоящих преимущественно из оксидов железа, при которой оксиды железа восстанавливаются до металлического железа, уносимого потоком промывочной воды:



13.2. Химическая промывка котлов

Для котлов различают два основных вида химических промывок: *предпусковую* и *эксплуатационную*. Общая задача предпусковой и эксплуатационной промывок состоит в обеспечении надежной и экономичной эксплуатации котлов, что обеспечивает чистотой поверхности металла.

Основная задача предпусковой химической промывки состоит в удалении из вновь смонтированного оборудования различных загрязнений, основными из которых являются: сварочный грат, окалина, песок, масла, набивочный материал. Эти загрязнения попадают в котел при изготовлении, перевозке и монтаже оборудования, простое после монтажа и т.д.

Предпусковая химическая промывка позволяет обеспечить необходимое качество пара в более короткие сроки после пуска оборудования. В первую очередь это относится к концентрации в паре соединений железа и кремнекислоты. Опыт эксплуатации показывает, что при проведении предпусковой промывки стабильные показатели качества пара устанавливаются примерно в 6 раз быстрее, чем без такой очистки. Предпусковой химической промывке подвергается не только котел, но и вспомогательное оборудование с водяной стороны (ПВД, паропроводы).

Эксплуатационная химическая промывка предназначена для удаления отложений, образовавшихся в процессе работы оборудования. Отложения, которые удаляются в процессе эксплуатационных химических промывок, могут значительно различаться по составу, поэтому способы проведения этих промывок могут сильно различаться. Основное требование к эксплуатационной промывке – максимальное удаление отложений при минимальном воздействии на металл. В схему эксплуатационной промывки, в зависимости от используемых реагентов, кроме котла, может включаться деаэрационный бак, подогреватели низкого и высокого давлений и другое оборудование.

Можно выделить следующие основные этапы промывки оборудования [1].

Предварительная промывка водой. Цель водной промывки состоит в удалении из оборудования таких загрязнений, как сварочный грат, песок, окалина и др. Кроме того, при этой промывке удаляются воздушные «пробки», которые могут находиться в верхних участках отдельных змеевиков и будут препятствовать заполнению этих участков промывочными растворами.

Обычно водная промывка выполняется в три этапа: сначала оборудование промывают холодной водой по замкнутому контуру для удаления основной массы загрязнений, затем промывку продолжают горячей водой при температуре примерно 100 °С по замкнутому контуру, после чего горячую воду вытесняют холодной водой. Использование горячей воды позволяет частично удалить маслянистые загрязнения.

На современных мощных котлах первый этап водной промывки осуществляется ступенчато с организацией промежуточных сбросов загрязненной воды в дренаж, при этом количество

включаемых в контур отмывки элементов котла постепенно увеличивается. Это позволяет предотвратить занос «концевых» участков котла отложениями. Все этапы водной промывки осуществляются при высоких скоростях движения воды: в не дренируемых поверхностях она должна быть не менее 2,0–2,5 м/с, а в дренируемых – не менее 1,0–1,5 м/с.

Продолжительность водной промывки зависит от типа оборудования и степени его загрязненности и может продолжаться от нескольких часов до нескольких суток. Для водной промывки обычно используется осветленная вода.

Предварительное обезжиривание (щелочение). Основное назначение этой операции состоит в удалении с поверхности металла маслянистых загрязнений, что создает условия для хорошего контакта основного реагента, используемого для промывки, с отложениями. При обезжиривании частично удаляются отложения. Для щелочения используются растворы едкого натра, аммиака, кальцинированной соды и тринатрийфосфата в концентрации ~ 0,5–10 % или специальных детергентов (ОП-7 или ОП-10) в концентрации 0,1 %. При щелочении прямоточных котлов можно использовать только растворы аммиака или детергенты ОП-7 и ОП-10 с добавлением аммиака.

Щелочение проводится при температуре ~ 100 °С по замкнутому контуру или при кипячении. Иногда такая обработка проводится при температуре 200–250 °С. Скорость движения раствора в дренируемых поверхностях составляет 0,5–1,0 м/с, а в не дренируемых – 1,0–1,5 м/с.

Для приготовления растворов обычно используется осветленная вода. Продолжительность этого этапа составляет 12–24 ч.

Промывка основными реагентами. При выполнении этого этапа используются реагенты, способные удалять те или иные отложения. Поэтому перед выполнением данного этапа исследуется количественный и качественный состав отложений и определяется их толщина. Удаление отложений с помощью химических реагентов может сопровождаться коррозией конструкционных материалов. Поэтому в промывочный раствор необходимо добавлять ингибиторы коррозии.

При выполнении этой операции скорость движения среды в дренируемых поверхностях нагрева поддерживают равной 0,5 – 1,0 м/с, а в не дренируемых – 1,5 – 2,0 м/с. Если в качестве реагентов используются соляная или серная кислота, для приготовления моющих растворов можно использовать осветленную воду. При использовании органических кислот и комплексонов моющие растворы необходимо готовить на обессоленной воде.

Данный этап промывки может состоять из нескольких стадий, каждая из которых зависит от используемых реагентов и применяемой технологии.

Удаление отработанного промывочного раствора. Цель этой операции состоит в удалении из котла продуктов промывки и остатка реагентов, которые использовались при проведении промывки. Для этого в контур подают холодную воду, которая вытесняет остатки реагентов и продукты промывки. Затем оборудование промывают холодной водой, которая сбрасывается, после чего промывку продолжают горячей водой по замкнутому контуру и вновь холодной водой на сброс. Технология этой операции и продолжительность зависят от типа оборудования и используемых реагентов.

Нейтрализация остатков реагентов. Назначение этой стадии обработки состоит в нейтрализации щелочью кислых растворов, которые могут оставаться после предыдущей операции. В качестве щелочи обычно используется аммиак или едкий натр. На этой стадии обработки происходит частичная пассивация очищенной поверхности металла. После нейтрализации щелочной раствор вытесняют водой, и затем оборудование промывают обессоленной водой или конденсатом.

Пассивация поверхности металла. Для химических промывок наиболее часто используют минеральные кислоты, под действием которых происходит частичное растворение металла. Поэтому для снижения скорости коррозии металла необходимо создать защитную пленку на его поверхности. Для этой цели очищенную поверхность металла обрабатывают специальными растворами. После пассивации котел дренируют и водой не промывают, если он включается в работу. Если после промывки котел в работу не включается, пассивирующий раствор из котла не дренируется. Если для промывки котлов используются комплексоб-

разователи или пленкообразующие амины, пассивация котла не производится, так как эти реагенты образуют защитные пленки на поверхности металла.

В последние годы для очистки оборудования от отложений проводится парокислородная очистка и пассивация пароводяного тракта кислородом [2]. Предпусковая *парокислородная очистка* применяется при загрязненности труб пароводяного тракта продуктами коррозии до 200 г/м^2 . При более высокой загрязненности сначала выполняется химическая промывка, а затем пассивация кислородом. В зависимости от загрязненности поверхностей нагрева концентрация кислорода в паре поддерживается равной $0,5\text{--}1,0 \text{ кг/т}$, скорость движения среды должна быть не менее $50\text{--}60 \text{ м/с}$, температура – $300\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$.

13.3. Основные реагенты, используемые для удаления отложений из котлов

Щелочи и щелочные соединения используются для удаления рыхлых отложений продуктов коррозии железа и смазочных материалов. Для этого используют едкий натр и/или тринатрийфосфат. Эти реагенты применяются также для удаления отложений, состоящих из сульфата и силиката натрия, которые не удаляются кислотами.

Для повышения эффективности промывки и сокращения сроков ее проведения обработку котлов щелочными реагентами проводят при повышенной температуре. К щелочным реагентам относится также гидразин, механизм действия которого описан ранее, и пленкообразующий амин – октадециламин [3]. Действие этого реагента основано на способности «проникать» под слой отложений и разрушать связь между отложениями и металлом. Разрушенные отложения выносятся потоком воды.

Минеральные кислоты используются для удаления соединений кальция и магния и продуктов коррозии железа. В основном применяется соляная кислота, главным преимуществом которой является большая скорость взаимодействия с отложениями. Соляная кислота практически полностью растворяет отложения, состоящие из карбонатов и фосфатов кальция и магния. Отложения продуктов коррозии железа в зависимости от их состава ча-

стично растворяются, частично диспергируются. Соляная кислота практически не растворяет отложения, состоящие из силикатов и фосфатов железа. К недостаткам соляной кислоты следует отнести ее высокую коррозионную агрессивность по отношению к металлам и сплавам. Поэтому при проведении отмывок раствором соляной кислоты в него добавляют ингибиторы коррозии. Но даже в присутствии ингибиторов коррозии соляную кислоту нельзя использовать для удаления отложений с поверхностей нагрева, изготовленных из аустенитных сталей. Это связано с тем, что хлор-ионы способствуют развитию межкристаллитной коррозии (глава 2). Кроме того, неблагоприятно сказывается воздействие соляной кислоты на циркониевых и алюминиевых сплавах.

Для промывок используются ингибированные растворы соляной кислоты с концентрацией 5–6 %. Промывка проводится при температуре 30–80 °С при циркуляции раствора.

Реже используются серная и фосфорная кислоты. Серная кислота более безопасна с точки зрения коррозии, чем соляная кислота, но она практически не растворяет отложения, состоящие из сульфата и силиката кальция и магния. Плохо удаляются отложения, состоящие из продуктов коррозии железа. Фосфорная кислота используется редко, так как она характеризуется малой интенсивностью растворения отложений и агрессивна по отношению к сталям. Для повышения эффективности ее использования обработку необходимо проводить при температуре ~ 100 °С. При обработке поверхностей нагрева фосфорной кислотой к ее раствору необходимо добавлять ингибиторы.

Из *органических кислот* наибольшее применение получила лимонная кислота, что в первую очередь связано с ее комплексобразующими свойствами. Для промывок используется раствор лимонной кислоты с концентрацией 2–3 %, в который добавляются ингибиторы коррозии. Температура моющего раствора поддерживается в диапазоне 95–105 °С при $\text{pH} \leq 4,5$. Скорость циркуляции моющего раствора должна быть равна 0,5–1,8 м/с. При более высоких скоростях возможно усиление коррозии самого металла. По окончании промывки отработанный раствор лимонной кислоты вытесняется из котла горячей водой для предотвращения выпадения железозитратного комплекса. Лимонная кислота может использоваться также в качестве вспомогательного реагента.

Среди *комплексонов* для отмывки от отложений котлов наибольшее распространение в энергетике получила этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК) и ее соли [4]. Менее эффективна для отмывки оборудования нитрилтриуксусная кислота.

Выше отмечалось (см. раздел 10.5), что способность образовывать комплексные соединения ЭДТК с различными катионами зависит от рН (рис. 10.12). Например, комплексы Ca^{2+} и Mg^{2+} с ЭДТК образуются при $\text{pH} > 7$, комплексы Cu^{2+} и Fe^{3+} – при $\text{pH} < 3$. В основном для отмывок используются натриевые или аммонийные соли ЭДТК, из которых наибольшее распространение получил Трилон Б.

В зависимости от количества отложений, состоящих из продуктов коррозии железа, очистка котла проводится в один, два, а иногда и в три этапа при начальных концентрациях Трилона Б 0,4–0,6 %. Если в отложениях содержится большое количество соединений кальция, отмывка производится в два этапа: при высоком и низком значениях рН. После каждого этапа должен проводиться полный сброс промывочного раствора. Если в отложениях содержатся соединения меди, то в состав композиции с низким значением рН добавляется бифторид аммония. При отмывке отложений продуктов коррозии железа, соединений кальция и магния температура моющего раствора поддерживается равной 60–80 °С. Можно проводить промывку и при более высокой температуре, но она не должна превышать 150 °С. Это связано с тем, что при температуре выше 150 °С происходит разложение ЭДТК и ее солей [1]. Для промывок используются также композиции, содержащие соли ЭДТК и лимонную кислоту.

13.4. Очистка турбин от отложений

Химическая очистка проточной части паровых турбин менее распространена и освоена, чем очистка котлов и другого теплоэнергетического оборудования в связи со сложностью конфигурации турбин, использования в качестве конструкционных материалов высоколегированных сталей, необходимостью исключения попадания моющих растворов в систему охлаждения масла. Кроме этого, проведение очисток даже «на ходу» приводит к недовыработке электроэнергии. Однако образование отложений в проточной части турбин вызывает снижение их мощности и требует

проведения очистки. Например, широко распространена до настоящего времени механическая очистка песком, приводящая к снижению экономичности работы турбины за счет изменения шероховатости лопаточного аппарата. Механическая очистка возможна лишь в период капитального ремонта турбины.

Развитие энергетики происходило путем освоения сверхмощных турбин, работающих на паре высоких и сверхкритических параметров, надежность работы которых может быть обеспечена при оптимальных водных режимах и получении питательной воды и перегретого пара высокой степени чистоты. В условиях повышенных требований к качеству рабочей среды изменяется характер образующихся в проточной части турбин отложений, перемещается зона их образования, возрастает роль коррозионных процессов. В турбинах продукты коррозии основных конструкционных материалов, в основном сплавов меди, отлагаются в первых ступенях цилиндра высокого давления (ЦВД), т.е. в местах, имеющих наименьшие проходные сечения проточной части, в связи с чем, даже незначительные отложения могут существенно снизить мощность турбин за непродолжительный период эксплуатации.

Теоретически установлено, что отложения в проточной части турбины не должны образовываться, если концентрация любой примеси в паре, поступающем в головную часть турбины, будет меньше растворимости в паре при давлении, при котором начинается увлажнение пара в турбине, так как при появлении жидкой фазы начинается переход примеси из пара в водный раствор («первичный конденсат») и ограничивается выпадение его в виде твердой фазы. Обеспечение жестких норм чистоты перегретого пара по ряду компонентов трудно выполнимо. Особенно сложно выполнить эти требования для энергоблоков сверхкритического давления (СКД). Это обусловлено высокой растворяющей способностью пара сверхкритических параметров и прямоточной схемой котла. В ряде случаев причиной заноса турбин энергоблоков СКД может стать некачественная химическая промывка котла или вынос частиц окислы из пароперегревателей, что в основном характерно для установок с прямоточными котлами.

Химическая очистка проточной части турбины не требуется в том случае, когда образуются растворимые в воде отложения, которые вымываются при останове турбины и при проведении

водной отмывки. К числу таких отложений относятся натриевые соли, вынос которых в турбину незначителен. Однако с течением времени эти отложения могут накапливаться на лопатках турбины, снижая ее экономичность. Это наблюдается для турбин среднего давления, проточная часть которых отмывается полностью или частично при останове, причем вместе с натриевыми солями частично вымываются отложения, состоящие из оксидов железа. В этом случае для удаления отложений достаточно регулярно проводить промывку турбины влажным паром.

Последовательными этапами при очистке паровой турбины являются механическая очистка песком и струей воды, водная отмывка при останове турбины, отмывка влажным паром, щелочная промывка «на ходу» и химическая очистка при работе турбины на валоповороте. Преобладание нерастворимых в воде отложений и быстрота их образования на лопатках турбин сверхкритических параметров, особенно при переводе энергоблоков с не отмытыми от меди пароводяными трактами на кислородные водно-химические режимы, потребовало разработки специальных методов очистки этих турбин. При этом использовался опыт удаления аналогичных по составу отложений из котлов и промывок турбин влажным паром «на ходу» при пониженной нагрузке.

Основным способом очистки турбин до сих пор остается очистка турбин влажным паром с добавками химических реагентов при сниженной нагрузке [5]. Промывка турбин «на ходу» считается более прогрессивной, так как она проводится при частичной нагрузке (10–15 %), что существенно уменьшает недовыработку электроэнергии. Очистка турбины химическими реагентами при работе ее на валоповороте требует длительного простоя (до 5–6 суток) и проводится в основном при совмещении с капитальным ремонтом, как впрочем, и механическая очистка. Очистка на валоповороте, а иногда и механическая очистка турбины становятся необходимыми при высокой загрязненности и сложном для удаления составе отложений (много меди, кремнекислоты, частиц окалины и др.).

Промывка проточной части паровой турбины, проводимая «на ходу», т.е. под нагрузкой, является ответственным мероприятием и должна проводиться по специальным схемам, разработанным для различных типов турбин в зависимости от параметров. Разгрузка и расхолаживание турбины при промывке должны про-

изводиться по эксплуатационным инструкциям. При разработке схемы должна учитываться надежность работы связанного с турбиной котла. Это относится к поддерживаемой нагрузке котла, необходимости питания котлов высокого давления водой требуемой степени чистоты. Скорость снижения температуры пара не должна превышать 0,5 К/мин при температуре пара в интервале 520–320°C и 0,75 К/мин при температуре пара от 320 до 170°C. Подача воды на впрыск в пар рассчитывается так, чтобы влажность пара на входе в турбину была равна примерно 2%. Нагрузка, при которой производится промывка, определяется для каждого вида турбин отдельно и должна составлять не менее 30% номинальной. Особенно важно устанавливать температуру пара перед турбиной, близкой к температуре насыщения для заданного давления. Для этого она должна превышать температуру насыщения пара за котлом на 15–20°C и постепенно снижаться путем увеличения впрыска до температуры, превышающей температуру насыщения на 10°C. Это требует надежного контроля за температурой пара. После достижения влажности пара, равной примерно 2%, может быть начата отмывка турбины влажным паром или дозировка реагентов.

В процессе очистки контролируются основные теплотехнические параметры, а в конденсате определяются концентрации железа, меди, кремнекислоты, щелочность и общее солесодержание. Продолжительность промывки турбины определяется снижением или стабилизацией концентрации отмываемых компонентов и составляет для отмывок влажным паром 2–12 ч, для отмывок реагентами – 5–8 ч. Скорость подъема температуры пара до рабочего значения после окончания промывки ограничивается 1,5–2,0 К/мин. При промывке реагентами после окончания дозировки реагентов проводится последующая отмывка влажным паром в течение 2 ч.

Место ввода раствора реагента и увлажняющего конденсата должно быть максимально приближено к турбине. Особенно это относится к реагентам, вызывающим коррозию трубопроводов и их отмывку в процессе дозировки. Оптимальным можно считать впрыск реагентов в пар по линии подачи питательной воды к пусковым впрыскам от работающего при промывке котла. При очистке турбины главные паровые задвижки, стопорные клапаны и все регулирующие клапаны должны быть полностью открыты.

Перед промывкой турбины необходимо обеспечить запас чистого конденсата на тот случай, если во время промывки концентрация одного из вымываемых компонентов в конденсате превысит нормативное значение и потребуется сброс его в циркуляционный водовод. Потери в контуре при этом должны восполняться из бака запаса конденсата. Пробоотборные устройства должны обеспечивать отбор представительной пробы увлажненного пара. Для отбора проб устанавливаются специальные пробоотборные точки или можно использовать существующие дренажи паропроводов и импульсные трубки к манометрам с отключением манометров. Однако следует понимать, что наличие двухфазной среды и вымываемых взвешенных частиц не позволяет точно оценить количество удаленных отложений, поэтому судить об эффективности химической очистки турбины следует по степени восстановления ее мощности после очистки и по сопоставлению давления пара в контрольных ступенях турбины до и после промывки при одном и том же расходе пара на турбину.

В качестве моющих реагентов для промывок паровых турбин используются гидразин с аммиаком, Трилон Б, пиперидин. При выборе реагента следует учитывать не только эффективность отмытки отложений, но и стоимость, токсичность реагентов, а также простоту и технологию работы с ними. Промывки турбин энергоблоков СКД растворами пиперидина или смеси аммиака с гидразином рекомендуется проводить в период между капитальными ремонтами, но не чаще одного раза в год. Оба раствора достаточно токсичны, но не агрессивны по отношению к металлу. Рекомендуемые реагенты предназначены в основном для удаления отложений, состоящих из Cu_2O , CuO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Как правило, при использовании этих реагентов оксиды меди удаляются на 40–80 %, а оксиды железа – на 20–50 %.

Для промывки проточной части турбин «на ходу» со сниженными параметрами пара рекомендована и опробована еще одна технология, предусматривающая использование комплексонов, в частности, натрий-аммонийную соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТК) [1]. После окончания химической промывки с использованием этих реагентов необходимо проводить промывку влажным паром в течение 1–2 ч.

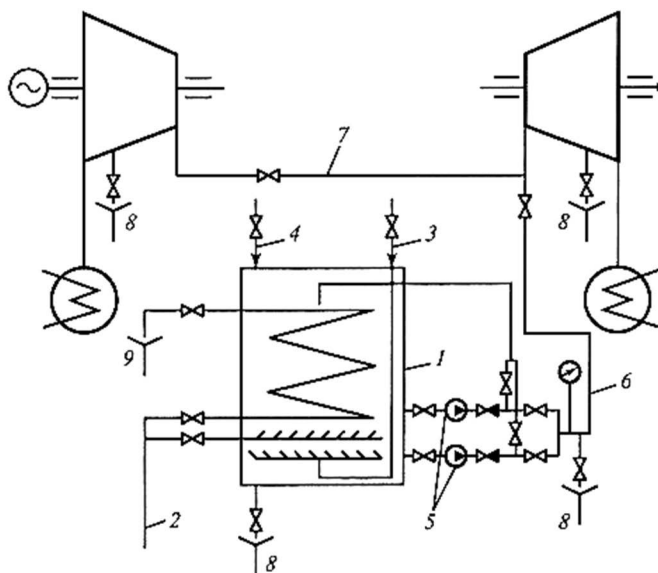
Одним из способов промывки паровых турбин является промывка на «валоповороте». Этот способ может использоваться для турбин различных параметров, в том числе, для турбин энергоблоков СКД для удаления отложений, содержащих медь в количестве до 80–90 %. В этом случае в качестве моющих растворов рекомендуются такие эффективные растворители меди, как смеси бикарбоната и карбоната аммония или сульфата аммония с аммиаком с добавками к этим соединениям окислителя (кислорода, персульфата аммония или пероксида водорода). При этом можно использовать высокие концентрации реагентов, что особенно важно при большом количестве отложений меди, образование которых наблюдалось, например, при переводе энергоблоков на окислительные водно-химические режимы без предварительной очистки тракта энергоблока от отложений продуктов коррозии железа и меди. Аммиачно-окислительная среда позволяет связать ионы меди в прочные водорастворимые комплексы при температуре 40–60 °С; при более высокой температуре комплексы начинают разрушаться. Рекомендуемые и оказавшиеся достаточно эффективными при проведении опытных очисток концентрации реагентов составляют для смеси бикарбоната и карбоната аммония соответственно 3,5 и 1,5 %, для смеси сульфата аммония с аммиаком – 5 и 7 %. Окислители, кроме кислорода, вводятся обычно в концентрации 0,3–0,5 %, значение рН раствора не должна быть ниже 10–10,5, так как снижение рН приводит к усилению коррозии стали и насыщению раствора оксидами железа с разрушением аммиачных комплексов.

В процессе очистки контролируются температура раствора, общая концентрация аммонийных соединений, концентрация меди, рН. Об окончании очистки судят по стабилизации концентрации меди в промывочном растворе. Длительность очистки составляет в среднем 4–5 ч. Очистка заканчивается отмывкой турбины конденсатом до концентраций меди после ЦВД менее 20 мкг/дм³, железа и кремнекислоты – менее 50 мкг/дм³. Промывочный раствор и отмывочная вода вытесняются в баки-нейтрализаторы или «могильник» для сильнозагрязненных стоков. После отмывки турбины производится полное дренирование ЦВД и его осушка.

Полная отмывка проточной части турбин восстанавливает номинальную мощность и давление в контролирующих ступенях. Однако химическая очистка, особенно при проведении ее концентриро-

ванными и коррозионно-агрессивными растворами требует полноты отмывки оборудования от остатков реагентов и защиту его от коррозии при дальнейшей эксплуатации и простое. Это показывает перспективность применения моющих реагентов и способов консервации, обеспечивающих создание на поверхности металла защитных пленок или, по крайней мере, полного удаления влаги из корпуса турбины перед простоем. Одним из реагентов, способных отмывать отложения из проточной части турбины и консервировать ее проточную часть, является октадециламин [3].

На рисунке 13.1 приведена схема установки для отмывки турбин от отложений с помощью растворов октадециламина на валоповороте. Преимущество использования этого реагента состоит в том, что октадециламин может эффективно удалять с поверхности оборудования не только соединения железа и меди, но также отложения кремневой кислоты и соли жесткости.[6]



13.1. Схема установки для промывки от отложений на валоповороте с помощью октадециламина:

- 1 – бак для приготовления раствора октадециламина;
- 2 – трубопровод для подвода греющего пара;
- 3 – трубопровод для подвода сжатого воздуха; 4 – то же конденсата;
- 5 – насосы; 6,7 – линии подвода раствора октадециламина в турбину;
- 8 – пробоотборные точки; 9 – дренаж конденсата греющего пара

Сочетание моющих свойств октадециламина с его способностью снижать скорость коррозии конструкционных материалов позволяет рекомендовать этот реагент как для отмывки оборудования от отложений, так и для консервации.

13.5. Отмывка парогенераторов от отложений

13.5.1. Химическая отмывка парогенератора в период останова

Наиболее эффективным способом удаления отложений с теплообменных поверхностей парогенератора является многоэтапная отмывка с последовательным удалением оксидов железа и меди.

Этапы промывки парогенераторов:

1. Циркуляция промывочного раствора в парогенераторе.
2. Удаление оксидов железа.
3. Водная отмывка от отслоившихся отложений и шлама.

Состав и параметры моющих растворов приведены в табл. 13.1.

Таблица 13.1

Состав моющих растворов и этапы промывки парогенераторов при останове

Состав раствора и параметры процесса	Этапы отмывки			
	1	2	3	Окончательная отмывка
Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК), г/дм ³	10 – 20	20 – 30	3 – 10	–
Перекись водорода (H ₂ O ₂), г/дм ³	2 – 3	–	2 – 3	–
Гидразингидрат (N ₂ H ₄), г/дм ³	–	1	–	0,02
Значение pH (за счет добавки аммиака)	9,8 – 10,2	7,8 – 8,2	9,8 – 10,2	8,8 – 9,2
Хлорид-ионы, мкг/дм ³ , не более	15	15	15	1 – 5
Температура раствора, °C	60	90	30 – 40	30 – 40
Длительность, ч	15	15	5	2

13.5.2. Химическая отмывка парогенератора при рабочих параметрах

Метод отмывки трубного пучка парогенератора при рабочих параметрах состоит в следующем:

– дозирование в питательную воду промывочного раствора в течение 24 часов;

– регулирование продувки из парогенератора не менее 1% от номинальной паропроизводительности;

– удаление продуктов промывки из системы (в спецканализацию и на фильтры СВО-5).

В качестве основных промывочных растворов используются: этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК).

– аммонийная соль ЭДТК;

– калиевая соль ЭДТК;

– гидразингидрат.

Концентрация комплексонов и гидразин гидрата в промывочных растворах принимаются равными 10 мг/дм^3 и 2 мг/дм^3 соответственно.

Контрольные вопросы и задачи

1. С какой целью проводятся химические промывки оборудования?

2. Какие виды химических промывок котлов проводятся на ТЭС?

3. Какие этапы химических промывок котлов проводятся на ТЭС?

4. Какими основными принципами руководствуются при выборе реагентов для химических промывок?

5. Какие методы используются для промывки паровых турбин?

6. Какие соединения удаляются из проточной части паровых турбин во время останова турбины?

7. Какие реагенты используются для удаления отложений из проточной части паровых турбин?

8. При каких условиях может проводиться промывка трубной системы парогенераторов?

9. Какие реагенты используются для промывки парогенераторов при останове?

10. Какие реагенты используются для промывки парогенераторов при рабочих параметрах?

11. На поверхности пароперегревателя имеются отложения, состоящие из соединений кальция и магния. Предлагается использовать ингибированную соляную кислоту или раствор Трилона Б. Какой реагент целесообразно использовать в данном случае и почему?

12. При вскрытии паровой турбины, работавшей при сверхкритических параметрах, было обнаружено, что в ЦВД находятся отложения меди, а в ЦСД – отложения железа. Выберите способ отмывки турбины от отложений и один из предлагаемых реагентов: смесь бикарбоната и карбоната аммония с добавками к этим соединениям окислителя (кислорода, персульфата аммония или пероксида водорода) или октадециламин? Дать объяснение.

Список использованной литературы

1. Химические очистки теплоэнергетического оборудования/ под ред. Т.Х. Маргуловой. – М.: Энергия, 1978. – Вып. 2.

2. МУ34-70128-85 Методические указания по предпусковой очистке и пассивации пароводяного тракта теплоэнергетического оборудования. М.: СПО «Союзтехэнерго», 1986.

3. Филлипов, Г.А. Гидродинамика и теплообмен в присутствии ПАВ /Г.А. Филлипов, Г.А. Салтанов, А.Н. Кукушкин. – М.: Энергоатомиздат, 1988.

4. Маргулова, Т.Х. Применение комплексонов в энергетике / Т.Х. Маргулова. – М.: Энергоатомиздат, 1986.

5. МУ 34-70130-85 Методические указания по химической промывке проточной части турбины сверхкритического давления. – М.: СПО «ОРГРЭС», 1986.

6. Удаление отложений из проточной части турбин Сахалинской электростанции / Т.И. Петрова, В.И. Кашинский, А.А. Зонов и др. // Новое в Российской электроэнергетике. – 2000. – № 5.

Глава 14. КОНСЕРВАЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

При длительных простоях (более семи суток) оборудования на ТЭС должна проводиться защита его от коррозии (*консервация*). Развитие коррозионных процессов во время простоев обусловлено наличием основных двух факторов, а именно, присутствием влаги на поверхностях оборудования и наличием в ней кислорода. Если один из этих факторов будет отсутствовать, коррозия протекать не будет. Выбор метода консервации должен обеспечить максимальную защиту оборудования от коррозии с минимальными затратами на проведение консервации и простоту и надёжность контроля за её осуществлением. Протеканию коррозионных процессов способствует наличие отложений на поверхностях оборудования.

К настоящему времени разработаны различные методы консервации оборудования от стояночной коррозии, которые направлены на предотвращение контакта металла с воздухом, образование и поддержание на его поверхности защитной пленки.

14.1. Консервация котлов

Методы защиты котлов от коррозии в период простоев или ремонтов можно разделить на методы, базирующиеся на применении того или иного химического реагента и безреагентные. Способы консервации зависят от типа оборудования.

При останове котлов низкого и среднего давлений на срок до 7 суток применяют консервацию путем поддержания в котле избыточного давления. В качестве источника избыточного давления используется вода из деаэраторов 0,4–0,7 МПа или из питательного трубопровода, пар собственных нужд или пар из расширителей непрерывной продувки. Консервацию данным способом производят после останова и расхолаживания котла при снижении давления в барабане до 0,2–0,5 МПа. Котел заполняют питательной водой, оставляют его под избыточным давлением не ниже 0,4 МПа от одного из источников. Весьма важно в период консервации следить за концентрацией кислорода в воде котла. При концентрации кислорода, превышаю-

шей 20 мкг/дм^3 , воду дренируют до растопочного уровня в барабане котла, зажигают мазутные форсунки и при открытых воздушниках в течение 2–3 ч кипятят воду. После этого форсунки гасят, заполняют котел питательной водой и вновь обеспечивают избыточное давление не ниже 0,4 МПа. Пуск котла осуществляют в соответствии с инструкцией без слива воды. Этот метод не обеспечивает надежной консервации и обычно применяется только при кратковременных остановках без опорожнения котла.

Консервацию барабанных котлов можно осуществлять с помощью щелочных растворов NaOH или Na_3PO_4 , которые дозируются в деаэрированную воду, подаваемую в котел. Концентрация NaOH в воде поддерживается на уровне 2 г/дм^3 , а Na_3PO_4 – 5 г/дм^3 .

Одним из способов консервации барабанного котла является заполнение его азотом.

Использование вышеуказанных методов для консервации барабанных котлов не дает возможности проводить на них ремонтные работы, что является недостатком данных методов. Поэтому в случае необходимости проведения ремонтных работ перед остановом котла на его поверхностях создают пленку, используя специальные реагенты. В качестве одного из них применяется раствор NaNO_2 с концентрацией $\approx 10 \%$, который вводится в котел и выдерживается в нем в течение ≈ 30 мин, после чего дренируется. Перед пуском производится отмывка котла от NaNO_2 , сорбированного на поверхностях нагрева.

Одним из способов консервации барабанных котлов высокого и сверхвысокого давлений является заполнение их раствором гидразин-гидрата. Перед остановом котла для удаления шлама производится интенсивная продувка через дренажи нижних точек. Затем котел заполняется деаэрированной водой до нормального уровня в барабане, после чего в него подаётся раствор гидразин-гидрата в таком количестве, чтобы концентрация гидразина в воде была равна $200\text{--}250 \text{ мг/дм}^3$. Затем воду, содержащую гидразин, кипятят в течение 1–2 ч., что способствует хорошему перемешиванию. В связи с тем, что при останове избыточное давление в котле не создается, возможно поступление воздуха, поэтому часть гидразина расходуется на взаимодействие его с кислородом. При снижении концентрации гидразина до $\leq 100 \text{ мг/дм}^3$ производится дополнительное введение реагента. Недостатком этого метода является невозможность

проведения ремонтных работ, так как котел нельзя опорожнить. Кроме того, гидразин является канцерогеном, поэтому его применение, особенно в высоких концентрациях, нежелательно.

В настоящее время для консервации котлов высоких параметров используются методы, позволяющие сформировать на поверхности котлов защитные пленки, которые сохраняются после дренирования. В качестве основных реагентов применяются комплексоны, пленкообразующие амины и кислород [1-4].

Для консервации прямоточных и барабанных котлов широко используется аммиачный раствор Трилона Б [1]. На рисунке 14.1 приведена схема консервации прямоточного котла аммиачным раствором Трилона Б, который подается в котел с перегретым паром от постороннего источника при останове котла.

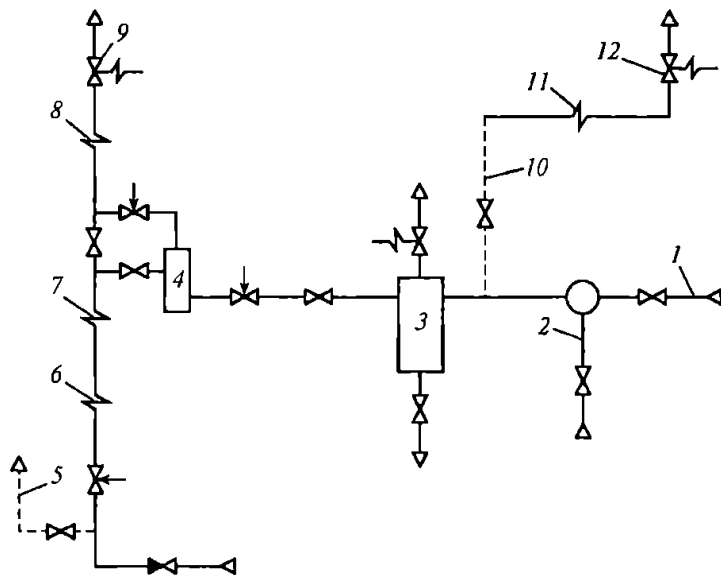


Рис. 14.1. Схема консервации прямоточного котла аммиачным раствором Трилона Б

- 1 – трубопровод перегретого пара собственных нужд; 2 – ввод в перегретый пар аммиачного раствора Трилона Б; 3 – расширитель; 4 – растопочный сепаратор; 5 – сброс консервирующего пара после водяного экономайзера; 6 – водяной экономайзер; 7 – экранная система котла; 8 – первичный пароперегреватель; 9 – сброс консервирующего пара после первичного пароперегревателя; 10 – поступление консервирующего пара на вторичный пароперегреватель; 11 – вторичный пароперегреватель; 12 – сброс консервирующего пара после вторичного пароперегревателя

Обычно в качестве постороннего источника используется перегретый пар собственных нужд с давлением 1,0–1,3 МПа и температурой 350–370 °С. В этот пар подается аммиачный раствор Трилона Б в таком количестве, чтобы обеспечить $\text{pH} \approx 10,5$ и поддерживать концентрацию Трилона Б на уровне 100 – 700 мг/дм³.

Аммиачный раствор Трилона Б может использоваться и для консервации барабанных котлов (рис. 14.2). Такую консервацию рекомендуется проводить после останова котла. Аммиачный раствор Трилона Б вводится в трубопровод, по которому при работе котла подаются фосфаты

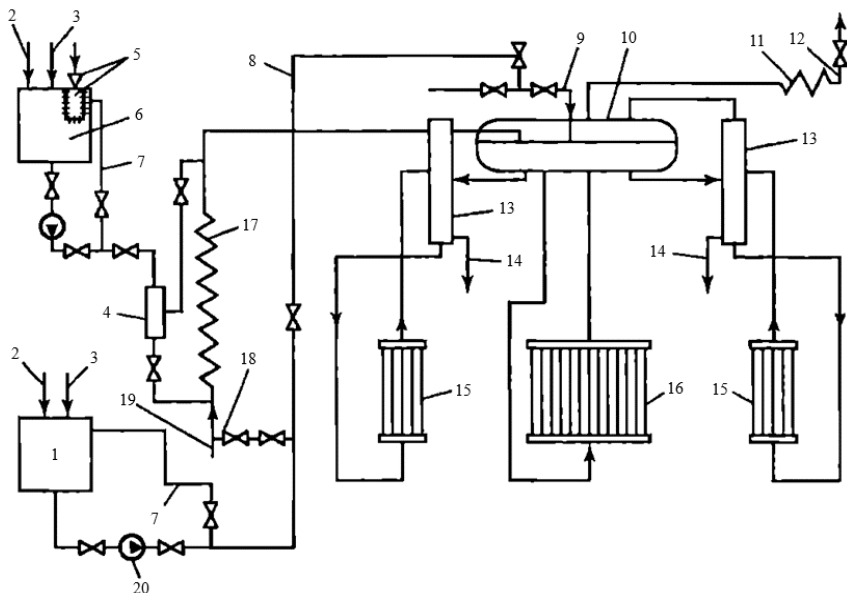


Рис. 14.2. Схема консервации барабанного котла давлением 15,5 МПа с использованием аммиачного раствора Трилона Б после останова котла:

- 1 – бак аммиачного раствора; 2 – подвод конденсата; 3 – подвод аммиака;
- 4 – дозатор; 5 – перфорированная корзинка для засыпки Трилона Б;
- 6 – бак концентрированного раствора Трилона Б; 7 – линия рециркуляции;
- 8 – трубопровод подачи аммиачного раствора в линию фосфатирования;
- 9 – ввод аммиачного раствора в барабан котла по линии фосфатирования;
- 10 – барабан котла; 11 – пароперегреватель; 12 – линия продувки пароперегревателя; 13 – циклон солевого отсека; 14 – линия продувки солевого отсека; 15 – экраны солевого отсека; 16 – экраны чистого отсека;
- 17 – экономайзер; 18 – подача аммиачного раствора в экономайзер;
- 19 – подача питательной воды в экономайзер; 20 – насос аммиачного раствора

При использовании аммиачного раствора Трилона Б в прямоточных и барабанных котлах в первые ≈ 30 мин. происходит интенсивная отмывка рыхлых отложений и образование комплексонов железа, образующих на поверхности металла защитную пленку, которая сохраняется и после опорожнения котла.

В последние десятилетия для образования защитной пленки на поверхности металла, контактирующего с водой и паром, широкое применение нашел пленкообразующий амин – октадециламин ($C_{18}H_{37}NH_2$). Молекулы этого реагента, используемого в виде водной эмульсии, адсорбируются на поверхности всех конструкционных материалов, используемых в теплоэнергетике. Количество адсорбированного на поверхности металла октадециламина зависит от типа металла, температуры и скорости движения среды, а также от того, в какой среде происходит процесс адсорбции (вода, влажный или перегретый пар), от степени загрязненности поверхности, продолжительности контакта с поверхностью и значения pH. Из экспериментальных данных следует, что удельная сорбция октадециламина на поверхности углеродистой стали в воде при температуре $25^\circ C$ зависела от концентрации октадециламина: с увеличением концентрации она возрастала.

Максимальная удельная сорбция октадециламина на поверхности углеродистой стали в воде при температуре $25^\circ C$ наблюдалась при pH 8–9 (рис. 14.3).

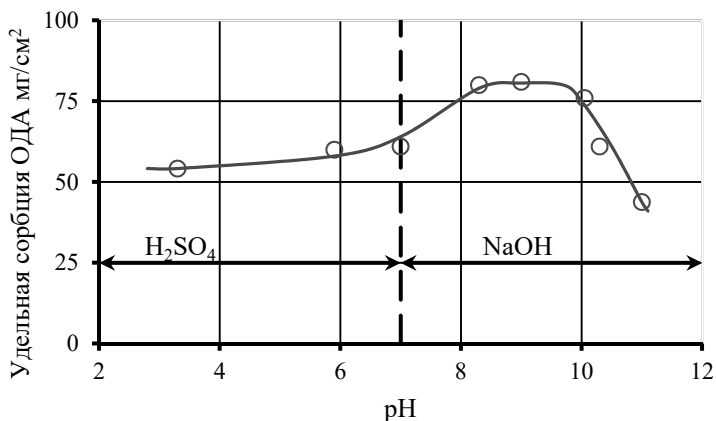


Рис. 14.3. Влияние pH на удельную сорбцию ОДА на поверхности углеродистой стали при температуре $25^\circ C$

Было установлено, что температура сильно влияет на удельную сорбцию ОДА (8): с повышением температуры удельная сорбция ОДА снижалась. Данные о влиянии температуры и концентрации ОДА на удельную сорбцию ОДА на поверхности углеродистой и нержавеющей стали приведены в табл. 14.1

Таблица 14.1

**Влияние температуры на удельную сорбцию ОДА
на поверхности сталей**

Концентрация ОДА, мг/дм ³	Металл	Удельная сорбция, мкг/см ²	Удельная сорбция, мкг/см ²
		t = 85°C	t = 160°C
33 – 40	Углеродистая сталь	12.5	8.0
	12Cr18Ni10Ti	8.0	7.0
13 – 17	Углеродистая сталь	6.5	2.0

Эти данные показывают, что при одной и той же концентрации ОДА в воде для 2-х типов сталей удельная сорбция ОДА снижается с увеличением температуры. Кроме того, удельная сорбция ОДА зависела от типа среды: в паровой среде удельная сорбция значительно меньше, чем в воде. Было установлено, что в перегретом паре удельная сорбция ОДА на поверхности образцов из нержавеющей стали незначительна и зависит от времени контакта пара, содержащего ОДА, с поверхностью металла (рис. 14.4).

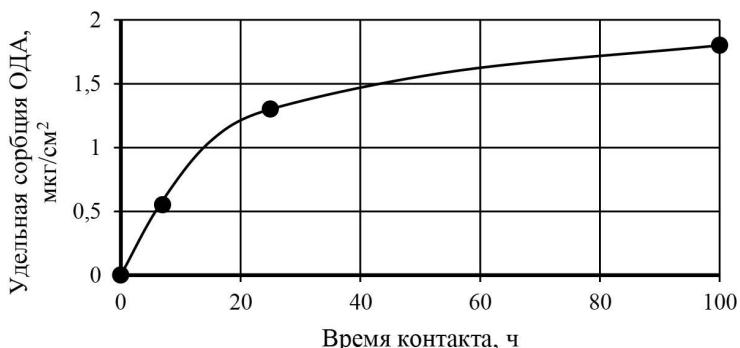


Рис. 14.4. Зависимость удельной сорбции ОДА на поверхности стали 1Х18Н10Т от времени контакта с перегретым паром при t = 450-480°C (C_{ода} – 5-50 мг/дм³)

Было установлено также, что ОДА снижает скорость коррозии сталей (рис. 14.5).



Рис. 14.5. Влияние концентрации ОДА на скорость коррозии углеродистой стали при температуре 100 °С

Поэтому технология консервации должна учитывать большое количество факторов [5]. Этот метод может быть использован для консервации котлов всех типов и параметров (барabanные, прямоточные, водогрейные) в режиме останова или после останова котлов из («холодного состояния»). На рисунке 14.6 приведена схема консервации барабанного котла с помощью октадециламина.

При консервации из «холодного состояния» котел заполняется питательной водой с температурой не ниже 80 °С через коллектор нижних точек с одновременным дозированием раствора ОДА до растопочного уровня. Далее котел растапливается до температуры воды 100–150 °С. Периодически проводится продувка котла через дренажи нижних точек для удаления шлама, образовавшегося в процессе консервации вследствие частичной отмывки отложений. После окончания консервации котел переводится в режим расхолаживания. При средней температуре воды в котле 60–70 °С котел дренируется.

При консервации барабанных котлов в режиме останова перед отключением котла от паросборного коллектора производится удаление шлама через нижние коллектора экранных поверхностей нагрева. После отключения котла от паросборного коллектора включают линию рециркуляции котловой воды из барабана котла на вход экономайзера и вводят консервирующий раствор в питательную воду перед экономайзером и в линию

фосфатирования в барабан котла. Перед окончанием консервации согласно режимной карте организуют продувку с минимальным расходом. Консервация заканчивается при охлаждении поверхностей нагрева до температуры $\approx 75^{\circ}\text{C}$. По окончании расхолаживания котел дренируется.

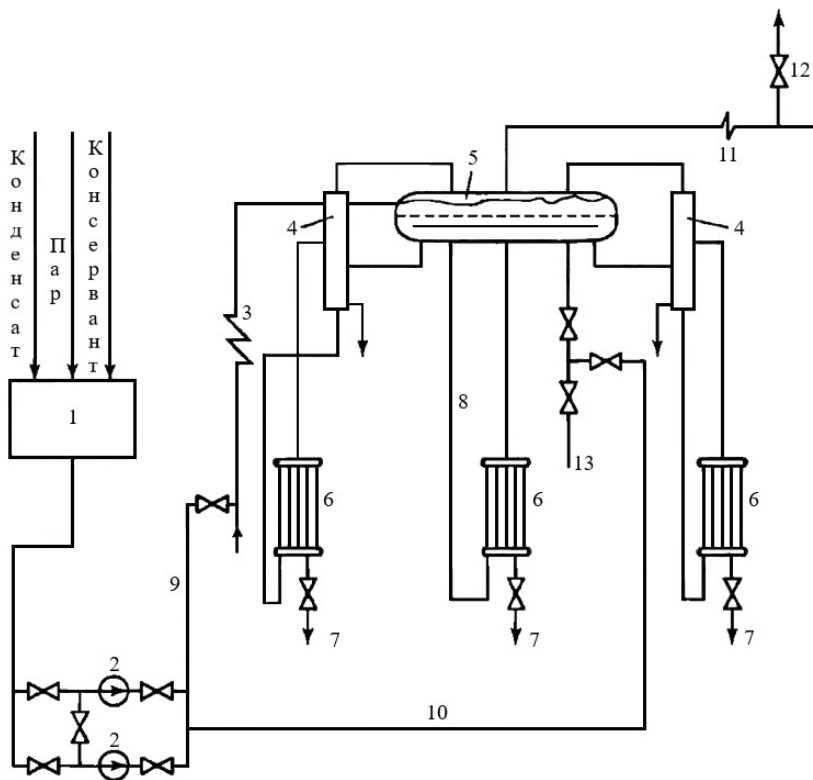


Рис. 14.6. Схема консервации барабанного котла с помощью ОДА в режиме останова:

- 1 – бак с раствором консерванта; 2 – насосы-дозаторы раствора ОДА;
 3 – экономайзер; 4 – выносные циклоны; 5 – барабан котла; 6 – экраны;
 7 – линия периодической продувки; 8 – опускные трубы;
 9 – трубопровод подачи водной эмульсии ОДА на вход экономайзера котла;
 10 – трубопровод подачи эмульсии ОДА в барабан котла; 11 – пароперегреватель;
 12 – воздушник пароперегревателя; 13 – линия фосфатирования

Для проведения консервации прямоточного котла организуется контур циркуляции: деаэратор, питательный и бустерный насосы, котел, конденсатор, конденсатный насос, ПНД и ПВД. Раствор ОДА вводится на всас бустерных насосов. После окончания консервации котел дренируется. В процессе консервации проводится контроль за концентрацией октадециламина, железа, меди, измеряется рН. Схема консервации прямоточного котла приведена на рис. 14.7.

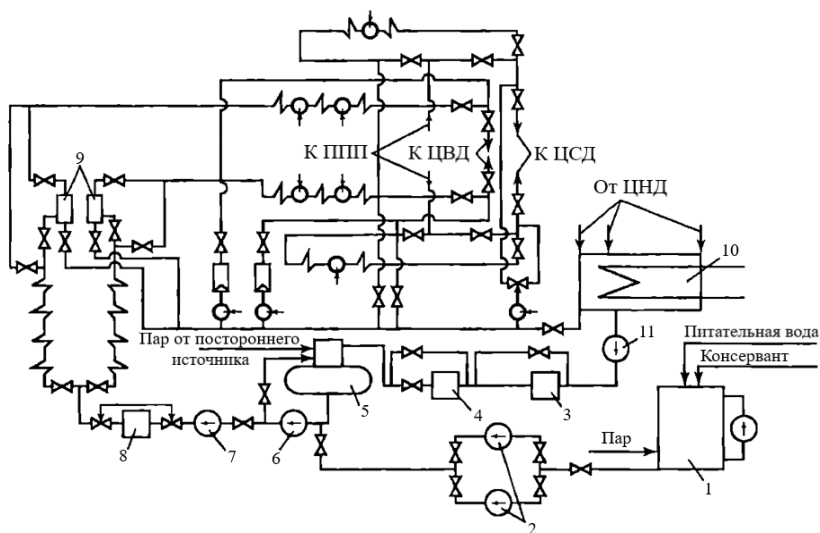


Рис. 14.7. Схема консервации прямоточного котла октадециламином:

- 1 – бак с раствором октадециламина; 2 – насосы-дозаторы раствора октадециламина; 3 – блочная обессоливающая установка; 4 – ПНД;
- 5 – деаэратор; 6 – бустерный насос; 7 – питательный насос; 8 – ПВД;
- 9 – растопочные сепараторы; 10 – конденсатор; 11 – конденсатный насос;
- 12 – ППП промежуточный пароперегреватель

При консервации котлов ОДА в первые 1–3 ч происходит отмывка отложений с теплопередающих поверхностей. Затем концентрация примесей снижается. Консервация заканчивается после того, как концентрации примесей стабилизируются. Типичное изменение концентрации примесей при консервации котлов приведено на рис. 14.8.

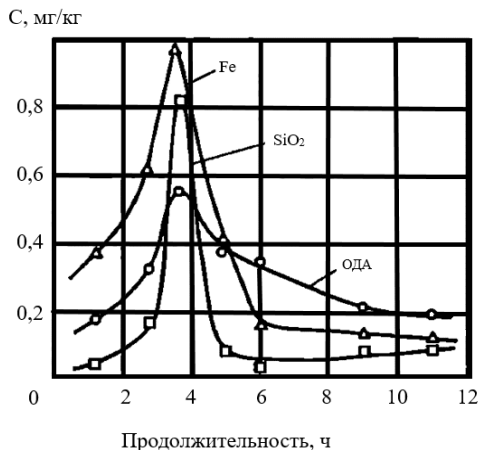


Рис. 14.8. Изменение концентрации октадециламина, продуктов коррозии Fe и SiO₂ при консервировании котла

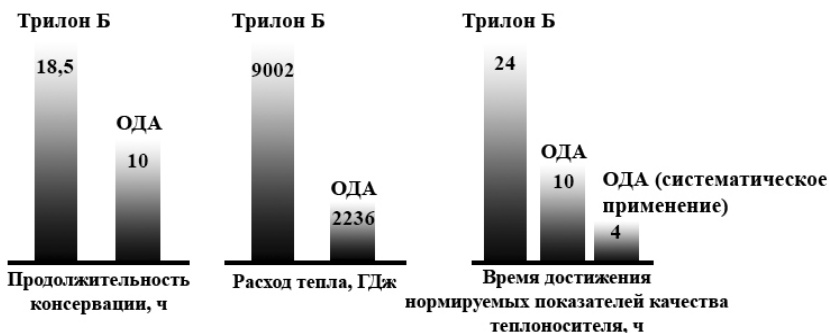


Рис. 14.9. Результаты испытаний при двух методах консервации котла ТГМ-84 с использованием аммиачного раствора Трилона Б и октадециламина

Следует отметить, что образующаяся на поверхности металлов пленка октадециламина сохраняет свои защитные свойства в течение длительного времени (не менее двух лет). Одно из преимуществ этого метода консервации состоит в том, что после пуска котлов сокращается время, необходимое для достижения нормируемых показателей качества воды и пара. На рисунке 14.9 приведены данные, показывающие продолжительность консервации и время, требуемое для достижения нормируемых показателей качества воды и пара после консервации для двух методов: с использованием аммиачного раствора Трилона Б и октадециламина. Приведен-

ные на этом рисунке данные показывают, что при использовании октадециламина время на проведение консервации и на выход на нормируемые показатели по качеству воды и пара и расход тепла меньше, чем в случае применения аммиачного раствора Трилона Б.

В таблице 14.2 приведены относительные затраты на реализацию различных способов консервации котлов [6], сопоставление которых свидетельствует об очевидных преимуществах консервации котлов с использованием октадециламина.

Таблица 14.2

Относительные затраты на реализацию различных способов консервации котлов

Производительность котлов, т/ч	Способ консервации				
	ОДА	Гидразинная обработка при понижении параметров метрах	Гидразинная «выварка»	Поддержание избыточного давления	Пароводокислородная обработка
100 – 160	0,17	1,0	2,28	2,75	–
420	0,11	1,0	2,21	0,26	0,16

14.2. Основные методы консервации котлов-утилизаторов на ТЭС с ПГУ

На ТЭС с ПГУ площадь теплообменных поверхностей котлов -утилизаторов значительно больше, чем в обычных котлах, поэтому развитие процессов коррозии во время простоев оборудования будет протекать более интенсивно.

Для котлов-утилизаторов используются следующие методы консервации: сухая консервация, при которой полностью удаляется влага с теплообменных поверхностей; влажная, при которой из водной среды, контактирующей с поверхностью металла, удаляется кислород; с использованием реагентов: азота; плёнкообразующих аминов и летучих ингибиторов. Выбор способа консервации зависит от продолжительности простоя оборудования и его конструктивных особенностей. В некоторых случаях возможно сочетание этих методов [8]. Отмечается, что для каждого типа оборудования должен быть выбран индивидуальный способ консервации.

В таблице 14.3 приведён перечень рекомендуемых мероприятий при проведении консервации различного оборудования на ТЭС с парогазовыми установками при различной продолжительности простоя [9, 10].

Таблица 14.3

Перечень рекомендуемых мероприятий при проведении консервации различного оборудования на ТЭС с парогазовыми установками при различной продолжительности простоя

Продолжительность простоя	Тип оборудования			
	Конденсатор и подводящие трубопроводы	Водяной тракт	Паровой тракт котла	Паровая турбина
До 24 часов	Поддержание вакуума в конденсаторе	Использование воды в соответствии с водным режимом при рабочих параметрах; все вентили закрыты	Вентили закрыты; контроль за давлением	Никаких действий не требуется
24 – 72 часа	Дренаживание конденсатора с потерей вакуума	Использование азота перед снижением давления до атмосферного	Снижение температуры и подача азота в контур через пароперегреватель; подача ДНА или воздуха не содержащего масел через пароперегреватель	Контроль за снижением температуры
До 4-х недель	Осушка поверхностей от ЦНД до конденсатора; контроль за влажностью воздуха	Подача азота для создания избыточного давления; контроль за избыточным давлением; периодически вводить азот (1-2 раза в неделю)	Подача азота для защиты пароперегревателя и промежуточного пароперегревателя и ДНА	Подача ДНА в турбину для предотвращения конденсации влаги в проточной части турбины

Продолжительность простоя	Тип оборудования			
	Конденсатор и подводящие трубопроводы	Водяной тракт	Паровой тракт котла	Паровая турбина
Длительный останов	Осушка поверхностей с использованием ДНА	Подача азота для создания избыточного давления; подача ДНА для осушки поверхностей	Подача азота и ДНА	Подача ДНА
Примечание: ДНА – осушенный воздух				

14.2.1. Сухая консервация

Метод сухой консервации состоит в том, что через котёл прокачивается сухой воздух. Перед началом прокачки сухого воздуха через котёл и заполнением им котла все поверхности нагрева котла должны быть осушены, т.е. на теплопередающих поверхностях не должно быть влаги. Это связано с тем, что существует определённая взаимосвязь между скоростью коррозии и влажностью контактирующего с ней воздуха (рис. 14.10): с увеличением относительной влажности скорость коррозии стали возрастает [8].

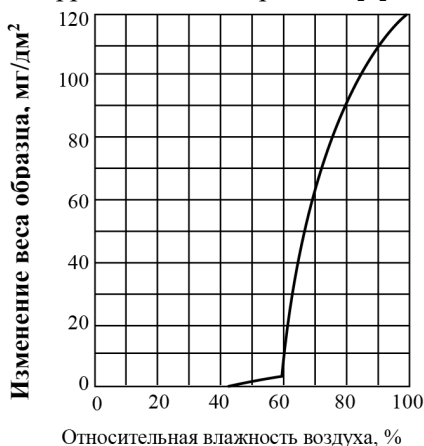


Рис. 14.10. Влияние относительной влажности воздуха (ω) на изменение веса образца из углеродистой стали

Из приведённых данных следует, что при относительной влажности воздуха выше 60% скорость изменения массы образцов из углеродистой стали резко возрастает.

Сухая консервация состоит из следующих стадий [8,9]:

- предварительная осушка котла с помощью горячего воздуха или горячего сухого воздуха;
- окончательное удаление влаги с теплопередающих поверхностей с помощью сухого воздуха или вакуумирования;
- контроль за состоянием процесса консервации.

Для успешного проведения консервации должны быть выполнены следующие условия:

- из системы должна быть полностью удалена влага;
- используемый воздух не должен содержать никаких примесей, в частности масел и коррозионно-активных примесей;
- поверхности, которые консервируются сухой консервацией, не должны содержать гигроскопических отложений, т.е. отложений, сорбирующих влагу;
- в процессе осушки оборудования скорость снижения температуры металла необходимо поддерживать такой, чтобы не достигалась точка росы в любой точке тракта;
- необходимо поддерживать определённую скорость прокачки воздуха через систему: в течение часа обмен воздуха в системе должен быть двух- или трёхкратным.

В рекомендациях по проведению сухой консервации [8] отмечено, что особое внимание необходимо уделять теплообменным поверхностям с горизонтальным расположением труб и с U-образными трубами; подчёркивается, что необходимо полностью удалить воду с поверхностей с горизонтальным расположением труб, а системы с U-образными трубами должны быть разбиты на отдельные участки и каждый участок должен быть осушен. Вода должна быть удалена из «мёртвых» зон и зон, из которых дренирование воды затруднено. Для полного удаления влаги из этих зон могут быть использованы вакуумные системы.

Процесс осушки теплообменных поверхностей считается завершённым, если относительная влажность воздуха после котла не превышает 30% при температуре 20°C и абсолютная влажность воздуха в закрытой системе циркуляции не изменяется в течение 6 часов.

В том случае, если процесс осушки теплообменных поверхностей проводится непосредственно после останова оборудования, рекомендуется стадию предварительной осушки проводить в процессе дренирования системы при температуре выше 100 °С. Водяной пар, содержащийся в системе, удаляется с сухим воздухом, подающимся в систему.

Процесс сухой консервации необходимо контролировать; для этого проводится измерение влажности воздуха на входе в котёл и после него. Проводится также контроль за работой воздухоосушителя и измеряется расход воздуха после котла.

Программа проведения сухой консервации должна разрабатываться индивидуально применительно к определённому типу оборудования, например, все контуры котла-утилизатора или отдельные контуры. Этот способ консервации эффективен для защиты оборудования от коррозии в течение длительного времени – более 4-х недель.

14.2.2. Влажная консервация

В основе влажной консервации лежит контакт теплообменных поверхностей с водой или водными растворами, не содержащими кислорода. Этот способ консервации рекомендуется использовать в том случае, если из системы, подлежащей консервации, невозможно полностью удалить воду. Ниже приведены следующие рекомендации при проведении влажной консервации [8].

Консервация обессоленной водой

Для консервации обессоленной водой ее качество должно отвечать следующим требованиям: удельная электропроводность должна быть меньше 5мкСм/см; концентрация кислорода – ниже 0,05 мг/дм³. При таком методе консервации система должна быть полностью заполнена обессоленной водой и изолирована от поступления воздуха. При протечке системы больше 1% в течение недели в систему должна подаваться вода вышеуказанного качества.

Консервация обессоленной водой, содержащей щелочные реагенты

Для консервации может использоваться обессоленная вода, содержащая аммиак. Концентрация аммиака должна быть выше 10 мг/дм³, рН больше 10, концентрация хлоридов меньше 0,5 мг/дм³.

При таком виде консервации система полностью заполняется водным раствором вышеуказанного качества. Должны быть обеспечены условия для предотвращения поступления воздуха в контур.

Консервация с использованием рабочей среды, при которой эксплуатировалось оборудование

Как правило, этот метод консервации используется на период после останова оборудования до начала проведения ремонтных работ. Основное требование к качеству рабочей среды – концентрация кислорода должна быть ниже $0,05 \text{ мг/дм}^3$.

При такой консервации котёл не дренируется; обеспечиваются условия для предотвращения поступления воздуха в рабочую среду. Протечки рабочей среды из системы должны быть меньше 1%.

При любом способе мокрой консервации должен проводиться контроль (примерно 1 раз в неделю) за качеством среды в системе. В зависимости от того, как проводится мокрая консервация, для оценки протекания процессов при консервации должны контролироваться следующие показатели: кислород, хлориды, аммиак, рН (25°C), удельная электропроводность, железо. Определение этих показателей должно проводиться после продувки пробоотборных линий в течение не меньше 2-х часов с последующим восполнением рабочей среды в системе.

14.2.3. Консервация с использованием газообразного азота

При осуществлении этого метода консервации перед заполнением котла газообразным азотом необходимо проводить полное дренирование котла для удаления воды из контура и последующую осушку поверхностей. Это связано с тем, что при наличии влаги на поверхности металла, особенно при наличии на поверхности отложений, в случае поступления воздуха, содержащего углекислоту и кислород, рН влаги на поверхности металла может быть ниже 7, что приведёт к протеканию процессов коррозии даже в атмосфере азота. Кроме того, при консервации необходимо использовать азот с наименьшим содержанием примесей также

как при сухой консервации (см. раздел 14.2.1). При этом методе консервации без предварительного удаления влаги и осушки теплообменных поверхностей на поверхности металла не создаётся защитная плёнка, поэтому в случае выполнения ремонтных работ при разгерметизации контуров циркуляции и контакте с воздухом будут протекать коррозионные процессы.

Контроль за проведением консервации с помощью азота может проводиться только по давлению азота в контуре: в случае уменьшения давления необходимо проводить дополнительную подачу азота.

14.3. Консервация второго контура на АЭС с реакторами ВВЭР

При останове блока на срок более трёх суток в течение 24–48 часов осуществляется обработка рабочей среды гидразином, содержание которого в питательной воде должно быть не менее 500, но не более 1000 мкг/дм³. Концентрация гидразина в сбросной воде не должна превышать 25 мкг/дм³. С момента начала повышенного дозирования гидразина фильтры ФСД отключаются.

После останова блока консервация парогенератора выполняется одним из следующих способов [11]:

1. Консервация при останове до 5 суток для проведения ремонтных работ в незаполненном водой парогенераторе проводится сухим методом – второй контур дренируется и осушается за счёт теплоты нагретого металла и внутри корпусных устройств. При невозможности провести осушку поверхностей нагрева за счёт теплоты нагретого металла используют горячий воздух от калорифера.

2. При выполнении ремонтных работ внутри парогенератора длительностью от 5 до 10 суток допускается, как исключение в целях снижения дозы облучения, заполнение парогенератора питательной водой. Парогенераторы, в которых не осуществляются ремонтные работы, заполняются обессоленной водой с рН не менее 7.5 и содержанием хлоридов не более 0,05 мг/дм³. Контроль

pH и концентрации хлоридов производится 1 раз в сутки. При содержании хлоридов в воде более $0,5 \text{ мг/дм}^3$ производится частичный или полный водообмен до снижения концентрации хлоридов в воде.

3. Консервация парогенератора в период останова от 5 сут до 1 месяца производится одним из следующих способов.

Первый способ – сухая консервация. При этом способе консервации проводится контроль за относительной влажностью воздуха в парогенераторе: влажность не должна превышать 50%.

Второй способ – мокрая консервация проводится водой, содержащей гидразин в концентрации примерно 10 мг/дм^3 . Концентрация гидразина контролируется 1 раз в сутки. При останове парогенератора на срок выше 1 мес. в парогенератор подаётся раствор аммиака для создания в воде $\text{pH} = 10,5\text{--}11,0$.

Положительные результаты также были получены при консервации второго контура на длительный срок водной эмульсией октадециламина.

14.4. Консервация паровых турбин

При простое турбины до 7 суток рекомендуется «сухая» консервация, при продолжительности простоя более 7 суток существуют несколько способов консервации, в том числе сухим подогретым воздухом, летучими ингибиторами коррозии, азотом.

Консервация подогретым воздухом производится при простое свыше 7 дней непрерывно в течение всего времени простоя (обычно до 6 месяцев) [12]. При более длительном простое рекомендована консервация летучими ингибиторами типа ИФХАН. Консервация азотом применима при любых видах простоев, за исключением простоев при капитальных ремонтах. При консервации летучими ингибиторами на поверхности металла образуется тонкая защитная пленка ингибитора за счет продувки подогретого воздуха, содержащего ингибиторы. При прохождении через турбину ингибитор адсорбируется на поверхности металла, создавая защитную пленку. Все указанные методы консервации паровых турбин имеют один общий недостаток: на турбине нельзя проводить ремонтные работы.

В последние годы для образования защитной пленки в проточной части паровых турбин рекомендуется использовать октадециламин [2, 3], который образует защитную пленку, сохраняющую свои свойства и после вскрытия турбины, что позволяет проводить на турбине ремонтные работы.

Существует несколько вариантов консервации паровых турбин с помощью октадециламина:

1. Совмещение штатного режима влажнопаровой промывки проточной части турбины с одновременным дозированием в пар октадециламина.

2. Консервация турбины проводится отдельно от котла с использованием пара собственных нужд ($P = 10\text{--}13 \text{ кг/см}^2$, $t = 220\text{--}205^\circ\text{C}$) с раскруткой ротора турбины с частотой 800–1200 об/мин.

3. Консервация осуществляется после останова при остывании заполнением парового пространства конденсатора и турбины раствором октадециламина, при этом для выравнивания температуры и концентрации раствора производится его циркуляция в конденсаторе.

Следует отметить, что при проведении консервации октадециламином происходит не только снижение скорости коррозии во время простоев оборудования, но и отмывка отложений из проточной части турбин; кроме того, снижается скорость образования отложений на поверхности турбинных лопаток. Консервация турбины на валоповороте может быть проведена по той же схеме, что и промывка (см. рис. 13.1).

Контрольные вопросы

1. С какой целью на ТЭС и АЭС проводится консервация оборудования?

2. Какие способы консервации котлов используются на ТЭС?

3. Чем определяется выбор способа консервации котлов и какие реагенты используются?

4. Какие способы консервации котлов – утилизаторов используются на ТЭС с ПГУ?

5. Какие методы и реагенты используются для консервации парогенераторов на АЭС с реакторами ВВЭР?

6. Какие способы консервации паровых турбин используются на ТЭС?

7. Можно ли проводить консервацию всего пароводяного тракта одновременно и какие реагенты можно использовать?

8. На рисунке 14.8 приведена зависимость изменения концентраций железа, кремниевой кислоты и октадециламина в процессе консервации. По какому показателю можно определить время окончания консервации? Дать обоснование.

9. Котёл-утилизатор остановлен на 1 месяц. Какой способ консервации может быть выбран и почему?

10. Барабанный котёл с давлением 15,5 МПа остановлен на капитальный ремонт. Для консервации предложено выбрать 2 реагента: раствор гидразина или раствор октадециламина. Какой реагент даст лучший эффект и почему?

Список использованной литературы

1. Маргулова, Т.Х. Применение комплексонов в энергетике / Т.Х. Маргулова. – М.: Энергоатомиздат, 1986.

2. Р 34.20.591 – 97 Методические указания по консервации теплоэнергетического оборудования. – М.: СПО «ОРГРЭС», 1997.

3. Методические указания по консервации теплоэнергетического оборудования с применением плёнкообразующих аминов: дополнение к РД 34.20.591 – 97 М.: СПО «ОРГРЭС», 1998.

4. РД 34.37.407-86 Методические указания по предпусковой парокислородной очистке и пассивации пароводяного тракта теплоэнергетического оборудования. – М.: Союзтехэнерго, 1986.

5. Petrova, T. Use of ODA at Russian Power Plants / T. Petrova // PPChem. – 2017. – №19(2). – P. 18 – 24.

6. Применение плёнкообразующего амина для консервации теплообменного оборудования на ТЭЦ-23 ОАО «Мосэнерго».

7. Петрова, Т.И. Применение пленкообразующего амина для консервации теплообменного оборудования на ТЭЦ-23 ОАО «Мосэнерго» / Т.И. Петрова, В.А. Рыженков, А.В. Куршаков и др. // Теплоэнергетика. – 2003. – № 9. – С. 56–59.

8. Rziha, M. General Instrutions for Unit Layap / M. Rziha // PPChem. – 2002. – 4(1). – P 1-3.

9. Cycle Chemistry Guidelines for Shutdown, Layup and Startup of Combined Cycle Units with Heat Recovery Steam Generators, EPRI Report TR-1010437 (2006).

10. Dooley, B. Fossil and Combined Cycle / B. Dooley, K. Shields // HRSG Plant Layup with «Continuum of Protection» Philosophy. PPChem, 2013, 15 (3). – P 168–179.

11. Петрова, Т.И. Технология организации водно-химического режима атомных электростанций / Т.И. Петрова, В.Н. Воронов, Б.М. Ларин. – М.: Издательский дом МЭИ, 2012.

12. МУ 34 - 70 - 078 - 84 Методические указания по консервации паротурбинного оборудования ТЭС и АЭС подогретым воздухом. – М.: СПО «Союзтехэнерго», 1984.

Глава 15. ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ТЕПЛОВЫХ СЕТЕЙ

Водно-химический режим тепловых сетей должен обеспечить качество сетевой воды, при котором коррозионные процессы и образование отложений были бы сведены к минимуму. Система отопительного теплоснабжения от ТЭЦ, как правило, состоит из сетевого насоса, основного подогревателя сетевой воды, пикового подогревателя, теплового потребителя, подпиточного насоса и установки для подготовки добавочной воды. В качестве греющей среды в основном и пиковом подогревателях используется отборный пар от турбины. Часто вместо пикового подогревателя в систему включают водогрейный котел. На рисунке 15.1 представлена схема отопительного теплоснабжения от ТЭЦ.

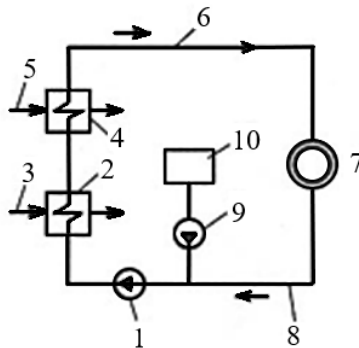


Рис. 15.1. Схема отопительного теплоснабжения от ТЭЦ

- 1 – сетевой насос; 2 – основной подогреватель сетевой воды;
- 3 – отборный пар турбины для основного подогревателя;
- 4 – пиковый подогреватель; 5 – отборный пар турбины (или редуцированный основной пар) для пикового подогревателя;
- 6 – подающая магистраль сетевой воды; 7 – тепловой потребитель;
- 8 – обратная магистраль сетевой воды; 9 – подпиточный насос;
- 10 – установка подготовки добавочной воды

Надежная работа оборудования тепловых сетей может быть обеспечена только при соблюдении определенного качества сетевой воды и водно-химического режима. Нарушение водно-химического режима приводит к образованию отложений кальция на поверхностях труб, в результате чего ухудшается теплопереда-

ча и снижается температура воды, поступающей к потребителю. Необходимо соблюдать нормы по содержанию в воде кислорода. Это связано с тем, что удельная электропроводность сетевой воды достаточно высока и в этих условиях кислород увеличивает интенсивность коррозионных процессов. Поэтому концентрация кислорода не должна превышать 50 мкг/дм^3 . Необходимо также полное отсутствие в воде углекислоты. Поэтому для удаления кислорода и углекислоты требуется обязательная деаэрация подпиточной воды, которая, как правило, осуществляется в вакуумных деаэраторах.

При выборе схемы подготовки воды для теплосети учитывают качество исходной воды и характеристики тепловой схемы. При открытой системе теплоснабжения, т.е. при разборе горячей воды потребителями для бытовых нужд непосредственно из тепловой сети, схема подготовки воды должна обеспечивать качество воды, соответствующее ГОСТ 2874-83 «Питьевая вода».

Для тепловых сетей и связанного с ними оборудования наибольшую опасность представляют отложения соединений кальция – низкотемпературные отложения карбоната кальция и высокотемпературные отложения сульфата кальция. Нормирование качества сетевой воды необходимо проводить с учетом температурного режима теплофикационного оборудования. Для подготовки подпиточной воды в настоящее время используются в основном химические методы, такие как Na-катионирование, подкисление, H-катионирование с голодной регенерацией и буферными фильтрами, H-Na-катионирование, дозирование комплексонов и др. Задача выбора схемы и методов обработки, определяемых качеством исходной воды, сводится к получению предварительно заданного качества подпиточной воды при непременном обеспечении экономичности и надежности методов ее подготовки. Нормируют качество сетевой воды в зависимости от температуры. В табл. 15.1 приведены нормы качества подпиточной воды теплосети.

Одним из основных показателей качества сетевой воды является карбонатный индекс I_k , под которым понимают произведение общей щелочности на кальциевую жесткость. В табл. 15.2–15.3 приведены предельные значения карбонатного индекса, при превышении которых будет происходить образование отложений CaCO_3 [1].

Таблица 15.1

Качество воды для подпитки тепловых сетей

Концентрация свободной угольной кислоты	0
рН для систем теплоснабжения:	
открытых	8,3 – 9,0*
закрытых	8,3 – 9,5*
Концентрация растворенного кислорода, мкг/дм ³	≤ 50
Концентрация взвешенных веществ, мг/ дм ³	≤ 5
Концентрация нефтепродуктов, мг/ дм ³	≤ 1

* – верхний предел рН допускается только при глубоком умягчении воды, нижний – с разрешения энергообъединения может корректироваться в зависимости от интенсивности коррозионных процессов в системах теплоснабжения.

Таблица 15.2

Нормативные значения I_k , (мг-экв/дм³)² при нагреве сетевой воды в сетевых подогревателях в зависимости от рН воды

Температура сетевой воды, °С	рН			
	не выше 8,5	8,51–8,8	8,81–9,2	выше 9,2
70–100	4,0	2,6	2,0	1,6
101–120	3,0	2,1	1,6	1,4
121–140	2,5	1,9	1,4	1,2
141–150	2,0	1,5	1,2	0,9
151–200	1,0	0,8	0,6	0,4

Карбонатный индекс сетевой воды при нагреве ее в водогрейных котлах должен быть не выше значений, приведенных в табл. 15.3.

Таблица 15.3

Нормативные значения I_k , (мг-экв/дм³)² при нагреве сетевой воды в водогрейных котлах в зависимости от рН воды

Температура сетевой воды, °С	рН			
	не выше 8,5	8,51–8,8	8,81–9,2	выше 9,2
70–100	3,2	2,3	1,8	1,5
101–120	2,0	1,5	1,2	1,0
121–140	1,5	1,2	1,0	0,7
141–150	1,2	1,0	0,8	0,5
151–200	0,8	0,7	0,5	0,3

Значения I_k подпиточной воды открытых систем теплоснабжения должны быть такими же, как нормативные для сетевой воды. Качество подпиточной воды для закрытых систем теплоснабжения должно быть таким, чтобы обеспечить нормативное значение I_k сетевой воды.

С учетом присосов водопроводной воды значение I_k подпиточной воды закрытых систем теплоснабжения может быть рассчитано по формуле:

$$I_{\text{кп}} = \frac{I_{\text{кс}}}{1 + \frac{a}{100}}, \quad (15.1)$$

где $I_{\text{кп}}$ – нормативное значение карбонатного индекса подпиточной воды закрытых систем теплоснабжения; $I_{\text{кс}}$ – нормативное значение карбонатного индекса сетевой воды в соответствии с табл. 15.2 или 15.3 в зависимости от типа водогрейного оборудования; a – реальный присос водопроводной воды, %, определяемый как:

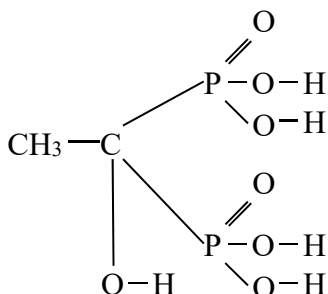
$$a = \frac{Ж_{\text{с}} - Ж_{\text{п}}}{Ж_{\text{в}} - Ж_{\text{с}}} 100 \%, \quad (15.2)$$

где $Ж_{\text{с}}$, $Ж_{\text{п}}$, $Ж_{\text{в}}$ – общая жесткость соответственно сетевой, подпиточной и водопроводной воды, мг-экв/дм³.

В настоящее время все более широкое применение получает коррекционная обработка подпиточной воды. Для коррекционной обработки используются различные реагенты, выбираемые в зависимости от температуры воды в теплосети. Эти реагенты, такие как гексаметафосфат натрия, могут либо образовывать растворимые комплексные соединения с кальцием, либо стабилизировать уже образовавшиеся частицы твердой фазы, т.е. являться *антинакипинами*.

К числу антинакипинов относятся фосфонаты, например, 1-оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ) и ее соль ОЭДФ-Zn, натриевая соль аминотилефосфоновой кислоты (ИОМС), которые эффективны для предотвращения образования карбоната и фосфата кальция. Кроме того, фосфонаты являются ингибиторами коррозии конструкционных материалов, используемых в теплообменниках, т.е. стали и латуни.

Структурная формула ОЭДФ может быть представлена в следующем виде:



В связи с тем, что ОЭДФ и ее соли обладают высокой растворимостью (рис. 15.2), облегчается ее дозирование в обрабатываемую воду.

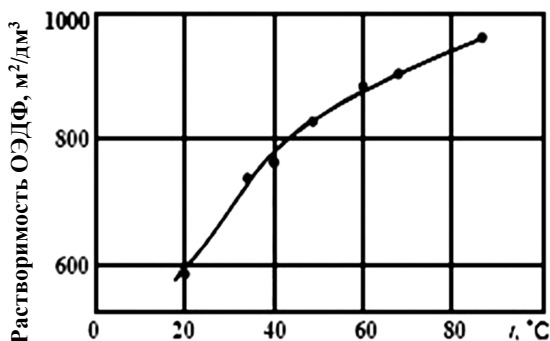


Рис. 15.2. Зависимость растворимости ОЭДФ от температуры

Предполагается, что механизм антинакипинного действия комплексобразующих соединений на основе фосфонатов основан на их избирательной адсорбции на активных центрах образующихся кристаллов накипи, что препятствует как росту самих кристаллов, так и тормозит зарождение центров кристаллизации [2,3]. Отсутствие центров кристаллизации за счет блокирования поверхности кристаллов обеспечивает поддержание твердой фазы солей жесткости во взвешенном состоянии без выпадения их на поверхности теплообменного оборудования.

При использовании антинакипинов отпадает необходимость в обработке воды на ионитных фильтрах, например, на Натрионитных. Это позволяет экономить примерно на 8–10 % расход воды на приготовление регенерационного раствора и отмывки фильтров. Уменьшается также и количество сбрасываемых сточных вод. Выбор реагента и его концентрация определяется качеством исходной воды и температурой воды в теплосети. Использование ИОМС достаточно эффективно при температуре воды до 100°C. При более высокой температуре предпочтительнее использовать ОЭДФ или ОЭДФ-Zn.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какое оборудование используется в системе теплоснабжения на ТЭЦ и какие основные показатели качества воды теплосети? Чем они обеспечиваются?

2. Что характеризует «карбонатный индекс» и от чего он зависит?

3. Магниева или кальциевая жесткость опасна для воды тепловых сетей? Поясните ответ с использованием химических реакций

4. Можно ли использовать необработанную воду в тепловой сети и для подпитки тепловой сети?

5. Какие факторы влияют на выбор схемы обработки подпиточной воды тепловой сети и какие методы обработки подпиточной воды для тепловой сети используются на ТЭЦ?

6. Какие антинакипины используются для обработки воды в тепловых сетях и какой механизм их действия?

7. Какие преимущества использования антинакипинов по сравнению с методом ионного обмена?

8. Назовите основные причины коррозии металла тепловых сетей. Как можно снизить интенсивность коррозии?

9. Какие требования предъявляются к системам подготовки добавочной воды для открытой и закрытой тепловой сети. Чем они отличаются?

10. При обработке подпиточной воды тепловой сети предлагается использовать 2 схемы: 2-х ступенчатое Na-натрий катио-

нирование и Н – Na-катионирование. Почему при Н – Na-катионировании установлен декарбонизатор?

11. Вода р. Волга имеет следующее качество: J_0 -3,5 мг-экв/л; $Щ_0$ - 3,0 мг-экв/л; $[Ca^{2+}]$ - 50 мг/л; $[Na^+]$ - 23 мг/л; $[Cl^-] + [SO_4^{2-}] = 1,5$ мг-экв/л; взв. вещества - 50 мг/л; $[Fe]$ - 600 мкг/л. Предложите схему обработки добавочной воды для подпитки закрытой тепловой сети.

12. Рассчитать максимальную жесткость подпиточной воды в зависимости от присоса исходной воды для подогревателей сетевой воды, работающих при следующих условиях:

температура сетевой воды: 80 – 90 °С; рН сетевой воды = 8,5, величина присоса равна: 1; 5; 20 и 50%. Щелочность подпиточной воды составляет 2,2 мг-экв/л.

Ответ: 1,8; 1,73; 1,51; 1,21.

Список использованной литературы

1. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации Минэнерго России. – М.: СПО ОРГРЭС, 2003.

2. Дятлов, Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлов, В.Я. Тёмкина, К.И. Попов. – М.: Химия, 1988.

3. Петрова, Т.И. Использование плёнкообразующих соединений для коррекционной обработки воды в системах теплоснабжения / Т.И. Петрова, Т.В. Мацько // Вестник МЭИ. – 2007. – №1. – С.29–31.

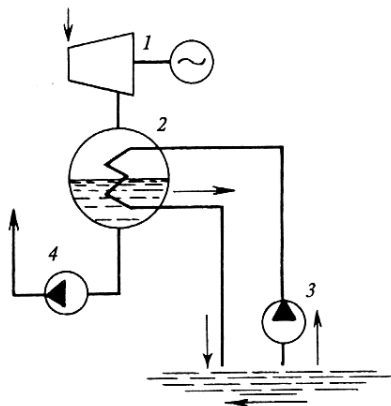
Глава 16. ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ СИСТЕМ ОХЛАЖДЕНИЯ КОНДЕНСАТОРОВ ПАРОВЫХ ТУРБИН

Системы охлаждения конденсаторов турбин характеризуются большими расходами охлаждающей воды. На поверхности трубок со стороны охлаждающей воды происходит образование отложений кальция, в основном, CaCO_3 . В связи с большими расходами охлаждающей воды и невысокими температурами в системе охлаждения умягчение охлаждающей воды не проводится.

Трубки конденсаторов, как правило, изготавливаются из сплавов меди и титана. Титан используется на тех ТЭС и АЭС, где для охлаждения применяется морская вода. В связи с тем, что в природных водах содержатся коррозионно-активные примеси, трубки конденсаторов подвергаются коррозии, в результате чего охлаждающая вода обогащается продуктами коррозии железа и меди.

Существуют два типа систем охлаждения конденсаторов – *прямоточная* и *оборотная*, для каждой из которых используются различные способы обработки охлаждающей воды.

При прямоточной системе охлаждения вода забирается из природного источника водоснабжения и после конденсатора сбрасывается в него (рис. 16.1).



**Рис. 16.1. Схема прямоточной системы охлаждения
конденсаторов паровых турбин**

1 – турбина; 2 – конденсатор;
3 – насос для подачи охлаждающей воды в конденсатор; 4 – конденсатный насос

Поэтому обработка охлаждающей воды не должна нарушать экологической обстановки в водоеме, в который сбрасывается вода после конденсатора с повышенной температурой.

Для улучшения теплообмена в конденсаторе необходимо обеспечить условия, при которых не происходит биологическое обрастание трубок с внутренней стороны, которому способствует повышение температуры воды по сравнению с температурой воды в водоеме.

Для борьбы с биологическим обрастанием конденсаторных трубок применяют *хлорирование воды* с концентрацией газообразного хлора после конденсатора в пределах $0,3 - 0,5 \text{ мг/дм}^3$. Подбор дозы хлора производится таким образом, чтобы в сбрасываемой в водоем воде хлор отсутствовал. Хлор вводится на всас циркуляционного насоса.

В связи с тем, что микроорганизмы способны приспосабливаться к хлору, хлорирование воды производится периодически. Периодичность и длительность подачи хлора определяются составом флоры и фауны водоема и устанавливаются опытным путем. При использовании прямоточной системы охлаждения возникает опасность *«теплового» загрязнения* водоема или реки, поэтому вода после конденсатора сбрасывается в специальный канал, где она охлаждается перед поступлением в водоем или реку, из которой она забирается.

При оборотной системе охлаждения вода циркулирует по замкнутому контуру. Схема оборотной системы охлаждения воды, представленная на рис. 16.2, включает в себя градирню, где происходит охлаждение воды, конденсатор, систему трубопроводов и насосы.

После градирни охлажденная вода циркуляционным насосом подается в конденсатор, после которого снова направляется в градирню. В градирне часть воды испаряется и уносится в виде мелких капель. В связи с тем, что при испарении происходит концентрирование примесей в охлаждающей воде, из резервуара градирни производится продувка, а для восполнения потерь в системе охлаждения поступает добавочная вода.

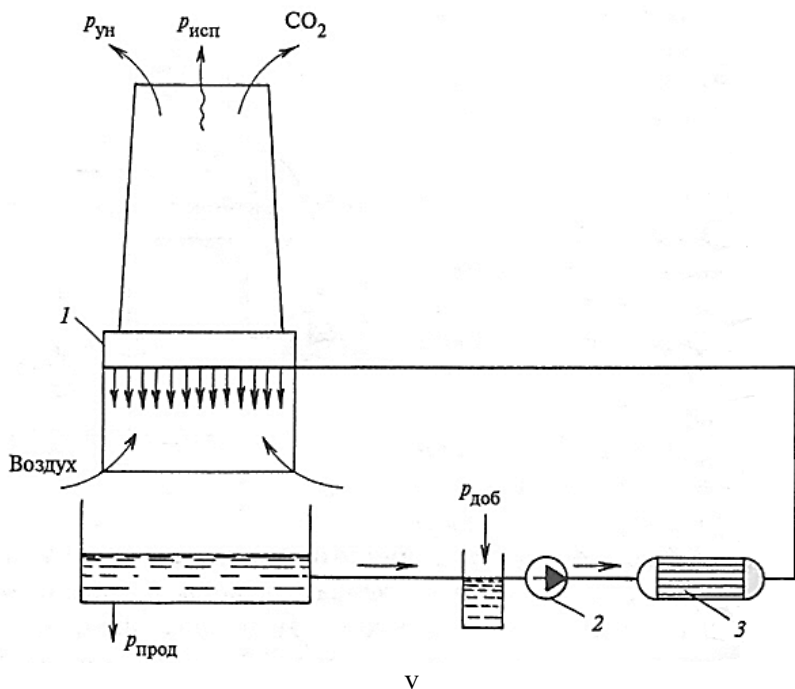


Рис. 16.2. Схема оборотной системы охлаждения конденсаторов паровых турбин

1 – градирня; 2 – насос; 3 – конденсатор

Для оборотных систем охлаждения основной задачей обработки охлаждающей воды является предотвращение кальциевых отложений, в основном карбоната кальция. В градирне в связи с испарением из воды удаляется часть углекислоты, в результате чего в воде повышается концентрация ионов CO_3^{2-} и возникают условия для образования отложений CaCO_3 . Для предотвращения выпадения CaCO_3 на поверхности трубок в соответствии с нормами ПТЭ [1] в настоящее время применяется один из следующих методов обработки охлаждающей воды: фосфатирование воды, при котором концентрация фосфатов поддерживается на уровне 2,0–2,7 мг/дм³; дозирование в воду серной кислоты для снижения жесткости воды до 2,0–2,5 мг-экв/дм³ или комбинированные методы, например, подкисление и фосфатирование.

Для предотвращения образования отложений в трубках конденсаторов в воду можно дозировать оксиэтилендифосфоновую кислоту, которая образует более прочные комплексные соединения с кальцием по сравнению с фосфатами кальция.

Для предотвращения выпадения соединений кальция из охлаждающей воды достаточны концентрации ОЭДФ, равные 0,5–1,0 мг/дм³ (рис. 16.3), что значительно меньше допустимых значений для сброса в водоемы (2,5 мг/дм³). Предполагается, что при использовании ОЭДФ в условиях чистой поверхности медьсодержащих сплавов на них образуется пленка, состоящая из мелких кристаллов комплексоната кальция, которая защищает металл от коррозии [2, 3].

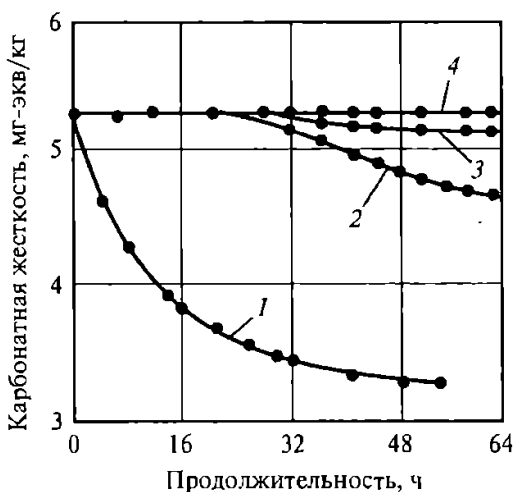


Рис. 16.3. Влияние концентрации ОЭДФ в охлаждающей воде на стабилизацию карбонатной жёсткости

1 – без обработки; 2 – 4 при добавке ОЭДФ в концентрации 0,2; 0,5; 1,0 мг/дм³ соответственно

В последние годы на зарубежных ТЭС в системах охлаждения используются пленкообразующие полиамины с общим названием «хеламин». Состав компонентов, входящих в хеламин, который используется для обработки охлаждающей воды, входят соединения, которые выполняют следующие функции: предотвращают образование отложений на поверхности трубок в конденсаторах; снижают скорость коррозии латуни; удаляют ранее образо-

вавшиеся отложения. Хеламин дозируется в добавочную воду; концентрация хеламина определяется качеством охлаждающей воды, но не должна превышать 5 мг/дм³. В процессе работы на поверхности латуни образуется пленка, состоящая из хеламина, которая предотвращает контакт металла с охлаждающей средой, что приводит к снижению скорости коррозии латуни.

Для уничтожения водорослей в оборотной системе охлаждения с градирнями в охлаждающую воду вводится медный купорос; его концентрация в охлаждающей воде должна быть в пределах 3–6 мг/дм³. Сброс продувочной воды из системы оборотного водоснабжения должен осуществляться в соответствии с действующими «Правилами охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами».

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие типы систем охлаждения конденсаторов паровых турбин используются на ТЭС и АЭС и чем они отличаются?

2. Как производится обработка охлаждающей воды в прямоточной системе охлаждения, почему она используется и какие требования предъявляются к этой системе охлаждения?

3. Какие требования предъявляются к работе оборотной системы охлаждения?

4. В результате каких процессов происходят потери охлаждающей воды в системе охлаждения?

5. Какие процессы приводят к образованию отложений на поверхности трубок конденсаторов в оборотной системе охлаждения и какие отложения образуются?

6. Подвержены ли конструкционные материалы, из которых изготавливается трубная система, коррозии?

7. Какие реагенты используются и с какой целью для обработки охлаждающей воды в оборотных системах охлаждения?

8. Возможно ли использование ионитных фильтров для обработки охлаждающей воды конденсаторов и применяются ли они на ТЭС?

9. С какой целью используется продувка в оборотной системе охлаждения?

10. Какие показатели используются для расчёта количества добавочной воды в системах оборотного охлаждения?

11. Расход пара, поступающего в конденсатор, равен 100т/час. Жёсткость в паре равна 0,1 мг-экв/дм³, в конденсате – 0,5 мг-экв/дм³, в охлаждающей воде – 5 мг-экв/дм³. Рассчитать величину присоса охлаждающей воды.

Ответ: 8,2%.

12. Рассчитать максимально допустимый процент присоса охлаждающей воды в конденсаторе, при котором концентрация железа в конденсате не превысит 30 мкг/дм³, при следующих условиях: концентрация железа в котловой воде – 200 мкг/дм³; коэффициент распределения железа 0,2; растворимость железа в котловой воде = 115 мкг/дм³; влажность пара – 0,2%; концентрация железа в охлаждающей воде – 0,75 мг/дм³.

Ответ: 0,9%.

Список использованной литературы

1. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации Минэнерго России. – М.: СПО ОРГРЭС, 2003.

2. Дятлов, Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлов, В.Я. Тёмкина, К.И. Попов. – М.: Химия, 1988.

3. Петрова, Т.И. Использование плёнкообразующих соединений для коррекционной обработки воды в системах теплоснабжения / Т.И. Петрова, Т.В. Мацько // Вестник МЭИ. – 2007. – №1. – С. 29–31.

Глава 17. ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ СИСТЕМЫ ОХЛАЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОГЕНЕРАТОРОВ ПАРОВЫХ ТУРБИН

На ТЭС для охлаждения обмоток статоров электрогенераторов паровых турбин используется не только водород, но и вода. Обмотки статора представляют собой полые трубки с внутренним диаметром 3 мм, изготовленные из меди. Внутри этих трубок циркулирует охлаждающая вода. На рисунке 17.1 приведена схема водяного охлаждения обмоток статора электрогенератора ТВВ-300-2 энергоблока мощностью 250 МВт.

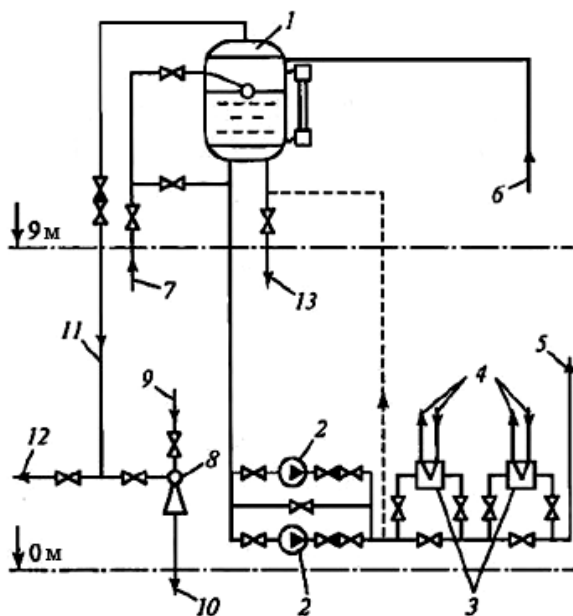


Рис. 17.1. Система водяного охлаждения обмоток статора электрогенератора ТВВ-300-2 энергоблока мощностью 250 МВт:

- 1 – вакуумный бак; 2 – насосы охлаждения статора; 3 – охладители дистиллята; 4 – подводы и отводы охлаждающего конденсата;
- 5 – подвод дистиллята через фильтры в обмотку статора; 6 – отвод дистиллята из обмотки статора; 7 – подвод конденсата и химически обессоленной воды на подпитку контура; 8 – водоструйный эжектор отсоса водорода из вакуумного бачка; 9 – подвод технической воды к эжектору; 10 – сброс в самотечный канал;
- 11 – трубопровод отсоса из вакуумного бака; 12 – трубопровод отсоса из вакуумного бака в конденсатор; 13 – сброс в бак нижних точек

В подавляющем большинстве электрогенераторов обмотки изготовлены из меди, но на некоторых электрогенераторах используется нержавеющая сталь. Внутренний диаметр трубок в обмотках электрогенераторов не превышает 3мм, поэтому большая вероятность закупорки их в случае образования отложений на внутренней поверхности трубок. Причиной образования отложений может быть как коррозия конструкционного материала, из которого изготовлены обмотки электрогенератора, так и примеси, содержащиеся в охлаждающей воде.

Первые электрогенераторы с водяным охлаждением статоров, в которых обмотки статоров были изготовлены из меди, были введены в эксплуатацию в 1960–1965 гг. и в них не рассматривались вопросы, связанные с качеством воды, которая использовалась в таких системах охлаждения [1]. В процессе дальнейшей эксплуатации таких систем охлаждения было установлено, что качество воды является одним из основных факторов надёжности работы ТЭС. Поэтому, к качеству воды, используемой для охлаждения обмоток электрогенераторов, предъявляются высокие требования: одно из них – сведение к минимуму скорости коррозии меди. По данным эксплуатации на некоторых ТЭС в результате коррозии концентрация меди в охлаждающей воде достигает 1000 мкг/дм³. Наличие такого количества продуктов коррозии меди может привести к образованию отложений на стенках полых проводников электрогенератора и, как следствие, к частичной или полной закупорке проходных сечений. Особую опасность представляет закупорка полых проводников мощных электрогенераторов, которая чревата недопустимым перегревом изоляции стержней и повреждением электрогенератора. Поэтому одним из условий надёжной работы системы водяного охлаждения электрогенераторов является правильная организация водно-химического режима и использование воды соответствующего качества. Для этих систем используется только обессоленная вода, характеризующаяся следующими показателями качества: удельная электропроводность $\leq 0,15$ мкСм/см; рН = 6,9–7,0; концентрация меди ≤ 5 мкг/дм³; концентрация железа ≤ 10 мкг/дм³. Электрогенераторы, в которых для изготовления обмоток использовалась нержавеющая сталь, стали применяться с 1972 года [2.3].

Известно, что при отсутствии кислорода в воде, не содержащей примесей, медь не корродирует [4]. В присутствии кислорода медь образует гидроксиды и оксиды одно- и двухвалентной меди, которые образуют на поверхности металла тонкий слой отложений (примерно 1 μm), который не приводит к снижению скорости потока воды внутри медных проводников. Оксиды меди имеют низкую растворимость в воде.

Для того, чтобы уменьшить окисление меди производители электрогенераторов с водяным охлаждением, предложили два способа обработки воды:

– использовать воду с низкой концентрацией кислорода – при этом способе снижается окисление меди и образуется меньшее количество оксидов на её поверхности

– использовать воду с высокой концентрацией кислорода при повышенных значениях pH – при этом способе на поверхности образуется защитный слой из оксидов, который приводит к снижению скорости окисления меди.

При низкой концентрации кислорода и pH около 7 на поверхности меди образуются преимущественно оксиды Cu_2O , а при высоких концентрациях кислорода и pH – оксиды CuO .

Несмотря на то, что оксиды меди имеют низкую растворимость в воде, часть их поступает в воду и может отлагаться на поверхности трубок проводников, что может приводить к уменьшению проходного сечения трубки и забить её.

Можно рассмотреть четыре стадии процесса образования отложений на поверхности проводников [1,5]:

1. Окисление поверхности меди.
2. Образование оксидов на поверхности меди.
3. Поступление оксидов с поверхности в воду.
4. Перенос с потоком воды и образование отложений.

Если процессы, соответствующие стадиям 1 и 2 изучены хорошо, для стадии 3 имеется достаточное количество экспериментальных данных, то процессы, соответствующие стадии 4, практически не изучены. Вынос оксидов меди с поверхности оксидного слоя в воду может быть описан следующим уравнением:

$$dm/dt = K(C_p - C_w), \quad (17.1)$$

где K – коэффициент массопереноса, C_p – концентрация меди непосредственно у поверхности металла, C_w – концентрация меди в воде.

Коэффициент массопереноса определяется механическим переносом оксидов железа в движущемся потоке воды и диффузией и зависит от многих факторов, в частности, от скорости и турбулентности потока, температуры, геометрических параметров.

Следует отметить, что водно-химический режим системы охлаждения электрогенераторов не является единственной причиной образования отложений в системе охлаждения электрогенераторов: на этот процесс влияют и другие факторы, например, конструктивные решения, режим работы и др.

В мировой практике используются следующие типы водно-химических режимов для систем охлаждения электрогенераторов:

1. Нейтральный с минимальной концентрацией кислорода – этот режим предполагает реализовать условия, при которых на поверхности металла не образуются оксиды CuO , т.е. металл не корродирует, или образуются оксиды Cu_2O .

2. Щелочной с минимальной концентрацией кислорода – этот режим также предполагает создать условия, при которых металл не корродирует, или на поверхности металла образуются оксиды Cu_2O .

3. Нейтральный с высокой концентрацией кислорода – этот режим предусматривает образование защитного слоя CuO на поверхности меди.

4. Щелочной с высокой концентрацией кислорода – этот режим предусматривает образование защитного слоя CuO на поверхности меди.

5. Восстановительный с дозированием в обессоленную воду микроконцентраций водорода ($\approx 30 \text{ мкг/дм}^3$) – этот режим позволяет реализовать условия, при которых на поверхности металла оксиды не образуются, т.е. металл не корродирует [6].

В связи с тем, что с повышением pH скорость коррозии меди снижается (см. глава 2, рис. 2.11), более низкие концентрации меди в воде достигаются при щелочном водно-химическом режиме.

В таблице 17.1 приведены эксплуатационные данные о влиянии водно-химического режима на концентрацию меди в воде [5].

Таблица 17.1

**Влияние водно-химического режима
на концентрацию меди в охлаждающей воде**

Контролируемый параметр	Водно-химический режим	
	Нейтральный	Щелочной
рН	6,5 – 6,9	8,5
α , мкСм/см	0,22 – 0,24	1,5 – 1,8
C_{O_2} , мкг/дм ³	30 – 50	30 – 50
C_{Cu} , мкг/дм ³	21 – 39	2,5 – 3,0

В таблицах 17.2 и 17.3 приведены нормируемые показатели качества воды для водно-химических режимов с низкой и высокой концентрацией кислорода в охлаждающей воде, разработанные Международной ассоциацией по свойствам воды и водяного пара, в 2019 году [7].

Таблица 17.2

**Нормы качества воды при водно-химическом режиме
с низкой концентрацией кислорода
при использовании медных проводников**

Нормируемый показатель	единицы измерения	нормируемое значение	Примечание
Удельная электропроводность	мкСм/см	меньше 0,2	рН около 7,0
		меньше 2,0	рН 8,5 – 9,0
Концентрация кислорода	мкг/дм ³	меньше 20	рН около 7,0
			рН 8,5 – 9,0

Таблица 17.3

**Нормы качества воды при водно-химическом режиме
с высокой концентрацией кислорода
при использовании медных проводников**

Нормируемый показатель	единицы измерения	нормируемое значение	Примечание
Удельная электропроводность	мкСм/см	меньше 0,2	рН около 7,0
		меньше 2,0	рН 8,5 – 9,0
Концентрация кислорода	мкг/дм ³	больше 2000	рН около 7,0

При использовании проводников из нержавеющей стали удельную электропроводность воды рекомендуется поддерживать ниже $0,3 \text{ мкСм/см}$, концентрация кислорода не лимитируется, концентрации меди и железа должны быть ниже 10 мг/дм^3 .

На рисунке 17.2 приведены зависимости, полученные на действующем оборудовании, которые показывают изменение концентрации меди в воде при переходе от режима с высоким содержанием кислорода к режиму с дозированием водорода, т.е. от окислительного к восстановительному водно-химическому режиму [8].

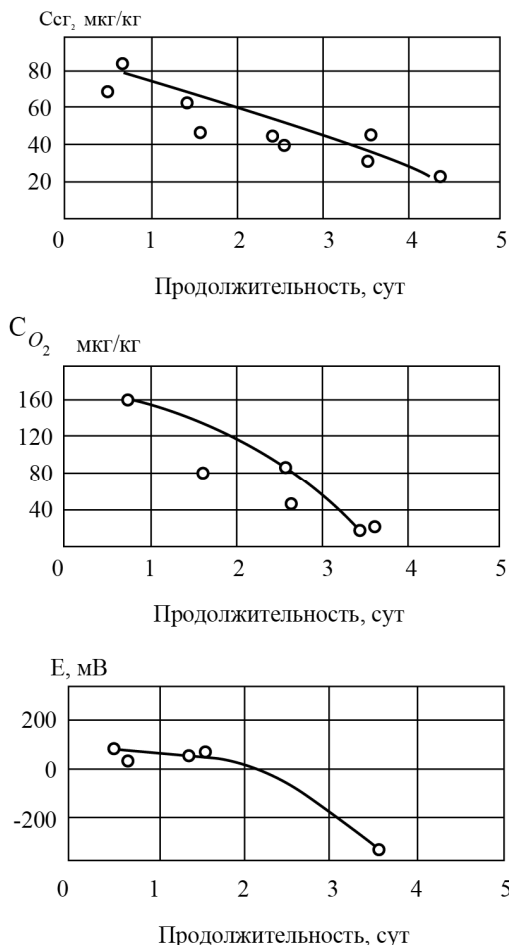


Рис. 17.2. Изменение окислительно-восстановительного потенциала (E), концентраций кислорода и меди в воде в период пуска энергоблока

Из этих данных следует, что при переходе к восстановительному водно-химическому режиму по мере снижения концентрации кислорода содержание меди в воде уменьшается. Для поддержания качества охлаждающей воды на требуемом уровне используются ионитные фильтры, схемы включения которых приведены на рис. 17.3 и 17.4.

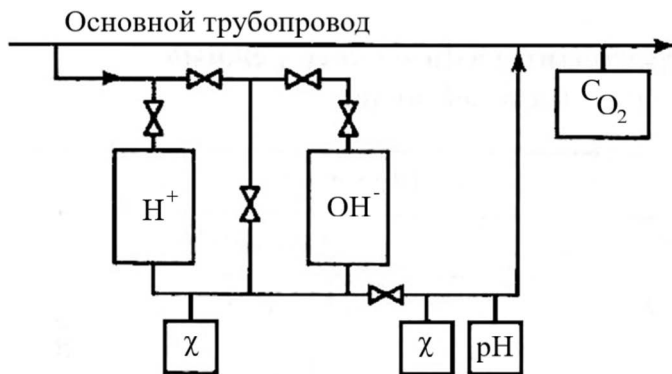


Рис. 17.3. Схема включения H- и OH-фильтров для очистки охлаждающей воды и контроля её качества

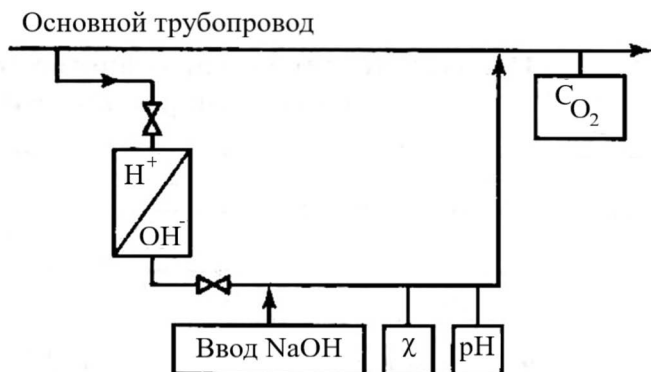


Рис. 17.4. Схема обработки охлаждающей воды электрогенератора с использованием фильтра смешанного действия

Из приведённых схем следует, что могут быть использованы как фильтры смешанного действия, так и последовательно расположенные катионитный и анионитный фильтры в Н- и ОН-форме соответственно. Для предотвращения выноса мелких фракций ионитов в систему охлаждения после ионитных фильтров устанавливаются фильтры-ловушки.

Основными контролируруемыми показателями являются: удельная электропроводность, концентрация кислорода и рН измеряются непрерывно; концентрация меди измеряется периодически. При щелочном водно-химическом режиме измеряется концентрация натрия.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие конструкционные материалы используются в системах водяного охлаждения электрогенераторов?

2. Почему в системах водяного охлаждения электрогенераторов необходимо проводить обработку охлаждающей воды?

3. Какие процессы происходят в воде, контактирующей с медью, в присутствии кислорода?

4. Какие типы водно-химических режимов используются в системах водяного охлаждения электрогенераторов?

5. Как влияет рН на скорость выноса продуктов коррозии меди с поверхности медных трубок в воду?

6. Чем отличаются процессы, протекающие при контакте меди с водой, содержащей кислород в низких и высоких концентрациях?

7. Как влияет окислительно-восстановительный потенциал на состав оксидной плёнки на поверхности медных трубок?

8. В баке, из которого вода поступает в систему охлаждения, концентрация кислорода увеличилась с 5 до 30 мкг/дм³. Повлияет ли это на окислительно-восстановительный потенциал и скорость коррозии меди?

9. Перечислите основные стадии процесса образования отложений на поверхности проводников.

Список использованной литературы

1. Svoboda, R. Corrosion and Deposits in Water-Cooled Generator Stator Windings: Overview of Water Cooling of Generators / R. Svoboda, W.D. Blecken // PowerPlant Chem. – 2018. – № 20. – P. 290–294.
2. Svoboda, R. Experiences with Stainless Steel Hollow Conductors for Generator Stator Water Cooling / R. Svoboda, C. Picech, H. Hehs // Paper PWR2004-52155, Proc. ASME POWER 2004, March 2004, Baltimore, USA.
3. Oliver, J. Generator Winding Design—Amos 3 with 25 Years Experience/ J. Oliver at all // IEEE Trans. Energy Conversion. – 2001. – № 16. – P. 87–91.
4. Svoboda, R. Corrosion and Deposits in Water-Cooled Generator Stator Windings, Part 1: Behaviour of Copper / R. Svoboda // PowerPlant Chem. – 2018. – № 20. – P. 297–309.
5. Svoboda, R. Behaviour of Copper in Generator Stator Cooling-Water Systems / R. Svoboda, D.A. Palmer // 15th International Conference on the Properties of Water and Steam, Berlin, DE, Sept. 8-11, 2009; PowerPlant Chem. – 2009. – №11. – P. 70–76.
6. Мартынова, О.И., Петрова, Т.И., Носова, Н.П., Электрическая машина с непосредственным водяным охлаждением / О.И. Мартынова, Т.И. Петрова, Н.П. Носова и др. Авторское свидетельство 16011699 СССР. Открытия и изобретения. – 1990. – №39. – С. 216.
7. Technical Guidance Document: Chemistry Management in Generator Water Cooling during Operation and Shutdown. TGD 10 – 19, 2019.
8. Воронов, В.Н. Водно-химические режимы ТЭС и АЭС / В.Н. Воронов, Т.И. Петрова. – М.: Издательский дом МЭИ, 2009.

Учебное издание

Петрова Тамара Ивановна
Воронов Виктор Николаевич
Дяченко Филипп Викторович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В ВОДНОМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ
ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ**

Учебник

Редактор Е.В. Политковская
Компьютерная верстка Ю.В. Макаровой

Подписано в печать	14.09.21.	Печать офсетная.	Формат 60х90 1/16
Печ. л. 24,0.	Тираж 100 экз.	Изд. № 20у-094	Заказ

Оригинал-макет подготовлен в РИО НИУ «МЭИ».
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14.
Отпечатано в типографии НИУ «МЭИ».
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 13.

ДЛЯ ЗАМЕТОК