

КОНТАКТНЫЙ НАГРЕВ ВОДЫ УХОДЯЩИМИ ГАЗАМИ В ГАЗОВЫХ КОТЛАХ

Асп. ЗАКРЕВСКИЙ В. А.

Белорусский национальный технический университет

Как известно, в уходящих газах котлов, сжигающих природный газ, содержится около 15 % водяных паров. Их скрытая теплота парообразования составляет до 15 % теплоты сгорания газа. На эту величину низшая теплота сгорания Q_n^p природного газа меньше высшей теплоты сгорания Q_v^p . Поэтому КПД котла $\eta_{\text{бр}}^k = 90 \%$, рассчитанный по Q_n^p , фактически соответствует $\eta_{\text{бр}}^k = 80 \%$, рассчитанному по Q_v^p . В СНГ и других европейских странах определяют $\eta_{\text{бр}}^k$ по отношению к низшей теплоте сгорания топлива Q_n^p . Такая методика расчета теплового баланса котлов не учитывает скрытой теплоты водяных паров, содержащихся в продуктах сгорания любого топлива, в том числе и природного газа. Поэтому она дает завышенные значения коэффициента использования топлива (КИТ) и тем самым дезориентирует в отношении истинного уровня топливоиспользования.

В связи с отсутствием при сжигании природного газа потерь теплоты в результате механической неполноты сгорания, близостью к нулю потерь с химической неполнотой сгорания и весьма небольшой потерей теплоты в окружающую среду единственной потерей теплоты в котлах, о дальнейшем снижении которой, в принципе, может идти речь, является лишь потеря с уходящими газами, которая составляет по отношению к низшей теплоте сгорания газа 5–6 %, а при составлении баланса по высшей теплоте сгорания – 16–18 %.

На основании изложенного можно сделать вывод о том, что в котлах, работающих на природном газе, единственным путем существенного улучшения использования топлива является глубокое охлаждение продуктов сгорания до такой температуры, при которой удастся

сконденсировать максимально возможную часть водяных паров, содержащихся в газах, и использовать выделяющуюся при конденсации скрытую теплоту. Кроме этого, глубокое охлаждение газов позволяет полнее использовать физическую теплоту продуктов сгорания [1].

В газифицированных котельных другого пути заметного повышения коэффициента использования топлива, кроме глубокого охлаждения продуктов сгорания до температуры, при которой происходит конденсация водяных паров из дымовых газов, нет.

Есть все основания считать глубокое охлаждение продуктов сгорания природного газа в промышленных топливоиспользующих установках, и особенно в энергетике, наиболее эффективным путем значительного повышения КИТ и экономии газа в народном хозяйстве. Поэтому это направление стало усиленно развиваться в странах Западной Европы и США в начале 1970-х гг., когда в капиталистических странах начался топливный кризис.

На XII конгрессе МИРЭК глубокое охлаждение продуктов сгорания признано одним из наиболее важных энергосберегающих методов.

Глубокое охлаждение продуктов сгорания позволяет применять скрытую теплоту парообразования (что резко повышает коэффициент использования топлива), получать конденсат из уходящих газов, использовать полученную теплоту конденсации водяных паров для подогрева конденсата системы регенерации турбины, а также для нагрева подпиточной воды и нужд тепличного хозяйства, отопления и вентиляции главного корпуса электростанции, для предварительного подогрева воздуха и решения экологических задач.

В качестве последней ступени глубокого охлаждения газов может быть применен контактный экономайзер.

На котле ГМ-50-14/250 Жодинской ТЭЦ дополнительно установлен контактный экономайзер, предназначенный для подогрева воды, используемой на ХВО теплосети и для других нужд. Экономайзер обеспечивает уменьшение расхода топлива за счет снижения потерь теплоты с уходящими газами и использования скрытой теплоты водяных паров, содержащихся в уходящих газах.

Во время испытаний котла с контактным экономайзером производилось исследование качества воды, подогретой в контактном газовом экономайзере.

В контактном газовом экономайзере вода непосредственно соприкасается с продуктами сгорания природного газа, продукты сгорания которого при полном сгорании состоят из углекислого газа, водяных паров, азота и кислорода, а при наличии химического недожога – и окиси углерода, водорода и метана. Кроме того, в продуктах сгорания имеется окись азота NO.

При контакте с водой возможно растворение в ней какой-то части газов, входящих в состав продуктов сгорания. Анализ растворимости отдельных газов показал, что хорошо растворяется в воде только углекислый газ, а все остальные газы – слабо. Согласно закону Генри, справедливому и для реальных газов, особенно при низких концентрациях растворенных газов и их малой растворимости, количество растворенного газа пропорционально его парциальному давлению над жидкостью и коэффициенту растворимости, зависящему от температуры жидкости и вида газа:

$$C_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2},$$

где C_{CO_2} – концентрация растворенной в воде углекислоты, мг/л; K_{CO_2} – коэффициент растворимости, мг/л; p_{CO_2} – парциальное давление углекислоты в продуктах сгорания, МПа.

Парциальное давление газов, равное отношению их объема к суммарному объему дымовых газов, зависит от коэффициента избытка воздуха в дымовых газах.

Данные о растворимости отдельных составляющих продуктов полного сгорания природного газа в зависимости от коэффициента избытка воздуха и температуры воды приведены на рис. 1, 2 [2].

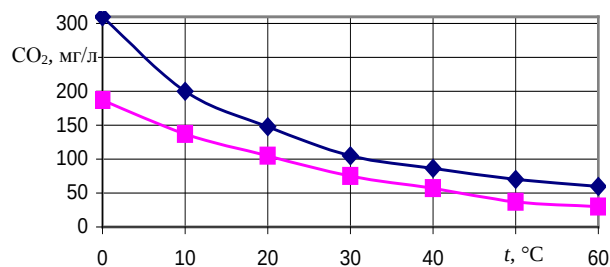


Рис. 1. Зависимость растворимости CO₂ в воде (расчетные данные) от температуры воды и коэффициента избытка воздуха: —◆— α = 1,0; —■— α = 1,5

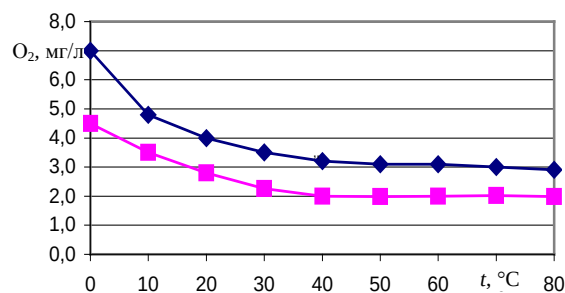


Рис. 2. Зависимость растворимости O₂ в воде (расчетные данные) от температуры воды и коэффициента избытка воздуха: —◆— α = 2,0; —■— α = 1,5

Согласно приведенным в [2] кривым в воде, подогретой дымовыми газами в контактном экономайзере до 40 °C, и при коэффициенте избытка воздуха, равном 1,0–1,2, могут быть примерно следующие концентрации растворенных газов, мг/л: CO₂ ≤ 100; N₂ = 11; O₂ = 3; H₂ = 0,75; CH₄ = 0,85; CO = 1,0; NO = 0,05. При более высоком коэффициенте избытка воздуха эти значения будут ниже. Например, при температуре воды 40 °C и коэффициенте избытка воздуха 1,5 концентрация углекислого газа составляет 70, а при α = 2,0 она равна 50 мг/л.

Из перечисленных газов продуктов сгорания водород и азот являются инертными. Метан и углекислота действуют на человека наркотически, но их токсические концентрации значительно выше тех, которые содержатся в продуктах сгорания. Кислород в продуктах сгорания не вреден, а концентрация NO незначительна. Поэтому основное внимание должно быть уделено содержанию CO в воде. Окись углерода CO является ядовитым газом. В воде она растворима очень мало и не вступает с ней с химическое взаимодействие. Отравление CO возможно только через дыхательные пути и

легкие. В связи с этим есть основание полагать, что применение нагретой в контактных экономайзерах воды для технологических нужд не представляет опасности для человека. Например, расчеты показывают, что концентрация СО при использовании воды, нагретой в контактном экономайзере, в душевых кабинах, даже если предположить, что вся растворенная в воде окись углерода полностью выделится при ее прохождении через душевую сетку, будет значительно меньше предельно допустимой концентрации 0,03 мг/м³.

Таким образом, нагретая в контактном экономайзере вода является безвредной не только при полном сгорании газа, когда в продуктах сгорания нет СО и СН₄, но даже при наличии продуктов химического недожога в количествах, встречающихся на практике.

Для проверки приведенных выше соображений проводились исследования качества воды и ее изменений, вызванных контактом с продуктами сгорания природного газа. Следует подчеркнуть, что во время этих исследований

какие-либо работы по наладке режима горения газа с целью предотвращения образования продуктов неполного сгорания не проводились, все горелочные устройства работали в обычном режиме.

Результаты исследований приведены в табл. 1.

Количество свободной углекислоты в воде определялось путем титрования едким натрием, содержание кислорода – методом Винклера, концентрация водородных ионов – электронным рН-метром, автоматически приводящим показания к стандартной температуре 25 °С.

Исследования показали, что химический состав воды практически не меняется, ее качество, с точки зрения санитарно-гигиенических требований, практически не ухудшается. Установлено, что практически неизменными остаются такие показатели, как цветность, прозрачность, наличие взвешенных веществ.

Изменение ионного состава химически очищенной воды мало, и отклонение содержания отдельных ионов в исходной и нагретой воде может быть следствием погрешности

Таблица 1

Качество воды, нагретой в контактном экономайзере, установленном на Жодинской ТЭЦ

Наименование величины	Сырая вода	1	2	3	4	5	6	7
Температура воды, °С	7	19	23	31	27	23	35	35
Цветность	Бесцветная							
Прозрачность	Прозрачная							
Запах	Нет							
Сухой остаток, мг/л	320	302	296	298	310	313	316	308
Минеральный остаток, мг/л	306	290	288	286	302	302	305	299
Взвешенные вещества, мг/л	14,0	18,4	16,8	16,4	8,8	5,2	4,6	4,4
Аммиак NH ₄ ⁺ , мг/л	0,27	1,4	0,57	0,4	0,57	0,47	0,57	0,62
Железо Fe ³⁺ , мг/л	0,7	0,6	0,75	0,7	0,65	0,58	0,4	0,5
Кальций Ca ²⁺ , мг/л	60	42	52	68	46	50	63	65
Магний Mg ²⁺ , мг/л	0,4	0,75	0,75	0,7	0,45	0,6	0,65	0,55
Натрий Na ⁺ , мг/л	90	80	21,5	40	45	29,5	40	45
Хлориды Cl ⁻ , мг/л	21	27	20,7	21,4	24,5	20,4	22,5	21,4
Сульфаты SO ₄ ²⁻ , мг/л	46,5	32	36	36,4	24,5	39	40	42
Силикаты SiO ₃ ⁻² , мг/л	6,25	3,75	6,25	6,25	6,25	6,25	5,62	6,25
Карбонаты CO ₃ ⁻² , мг/л	155,4	151,1	152,8	150,3	151,7	152,1	154	154,1
Нитриты NO ₂ ⁻ , мг/л	0,13	0,3	0,3	0,34	0,33	0,32	0,32	0,32
Нитраты NO ₃ ⁻ , мг/л	5,6	6,0	9,0	8,0	9,0	9,0	7,8	6,8
Фосфаты PO ₄ ⁻² , мг/л	0	0	0	0	0	0	0	0
Жесткость общая, мг-экв/л	3,95	4,3	5,0	4,25	3,7	3,65	3,7	3,95
Щелочность общая, мг-экв/л	3,0	3,1	3,05	3,05	2,3	3,5	2,8	3,15
Окисляемость, мг/л O ₂	7,36	3,36	7,36	4,48	4,48	7,68	8,32	6,24
Углекислота свободная CO ₂ , мг/л	25,5	52,1	59,1	31,1	30,5	51,4	51,2	52,2
Кислород O ₂ , мг/л	5,4	4,5	4,1	6,3	6,2	4,4	4,3	4,4
рН	6,9	6,5	6,45	7,12	7,2	6,5	6,6	6,5

анализов. Жесткость и щелочность воды изменяются незначительно. Заметно увеличивается CO_2 в нагретой воде и, как следствие, – понижается pH. Если эту воду довести до кипения, то вследствие падения растворимости газа практически полностью удаляется CO_2 , а pH нагретой воды становится примерно равным величине pH исходной. Таким образом, при дальнейшем нагреве воды после контактного экономайзера в термических деаэраторах возможно полное удаление CO_2 из воды. Контактный экономайзер имеет встроенный декарбонизатор. При полностью открытом воздушном шибере декарбонизатора (опыты 3, 4) концентрация в воде CO_2 снижается, повышается pH воды (т. е. снижается коррозионная активность воды), однако при этом несколько повышается концентрация O_2 . В целом же в контактном экономайзере наблюдается заметная деаэрация воды.

Как показали исследования [3], уже при удельном расходе воздуха $4\text{--}5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ наблюдается резкое снижение концентрации свободной углекислоты в воде. Так, при температуре дегазируемой воды $20\text{--}30^\circ\text{C}$, насадке высотой 300 мм и удельном расходе воздуха $5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ концентрация свободной углекислоты на выходе из декарбонизатора составляла 26 мг/л против $100\text{--}120$ мг/л в воде на входе в декарбонизатор, и при температуре воды $38\text{--}45^\circ\text{C}$ – 14 мг/л против $60\text{--}80$ мг/л. Дальнейшее увеличение удельного расхода воздуха незначительно снижает концентрацию свободной углекислоты.

Увеличение высоты насадки, т. е. поверхности контакта, снижает удельные расходы воздуха, необходимые для глубокой декарбонизации.

Коэффициент декарбонизации при скорости воздуха в свободном сечении декарбонизатора 0,05 м/с и выше практически от нее не зависит. Однако уменьшение скорости воздуха ниже 0,05 м/с приводит к значительному снижению коэффициента десорбции.

Увеличение плотности орошения N_w до $6 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ влечет за собой резкое повышение коэффициента десорбции. Дальнейшее увеличение плотности орошения мало влияет на коэффициент десорбции, что можно объяснить полным смачиванием насадки.

Результаты химических анализов воды свидетельствуют о том, что качество воды в процессе ее контактного нагрева в контактных газовых экономайзерах не ухудшается. Химический и бактериологический составы воды практически не меняются.

Нагрев воды в контактном экономайзере при наличии в ней бикарбонатов в количестве более 2 мг-экв/л и возможном увеличении концентрации CO_2 не приводит к заметному усилению коррозии металла. Поэтому можно считать, что коррозионная активность воды, нагретой в контактных газовых экономайзерах, не больше, чем воды, нагретой в бойлерах.

Нагретая в контактных экономайзерах горячая вода по химическим свойствам соответствует требованиям, предъявляемым к ней на промышленных предприятиях, и может применяться для систем производственного горячего водоснабжения, а также для подпиточной воды тепловых сетей и в качестве питательной воды для котлов.

Находящийся в продуктах сгорания в небольших количествах диоксид азота вступает в реакцию с водой с образованием стехиометрической смеси азотной и азотистой кислот.

Эффективность использования контактного экономайзера в целях очистки выбросов в атмосферу от оксидов азота может быть оценена по формуле [4]

$$\eta_{or} = \frac{T'}{T} \cdot 100 \%,$$

где T и T' – количество единиц токсичности, приходящихся на все содержание оксидов азота в продуктах сгорания и количество оксидов азота, поглощенных водой в контактном экономайзере.

Выражая эффективность использования контактного экономайзера в целях очистки продуктов сгорания от оксидов азота через концентрации оксидов азота, запишем:

$$\eta_{or} = \left[\left(\frac{[\text{NO}]'}{\text{ПДК}_{\text{NO}}} + \frac{[\text{NO}_2]'}{\text{ПДК}_{\text{NO}_2}} \right) \times \left(\frac{[\text{NO}]}{\text{ПДК}_{\text{NO}}} + \frac{[\text{NO}_2]}{\text{ПДК}_{\text{NO}_2}} \right) \right]^{-1} \cdot 100 \%,$$

где $[NO]$ и $[NO_2]$ – концентрации оксидов азота в продуктах сгорания; $[NO]'$ и $[NO_2]'$ – концентрации оксидов, поглощенных водой в контактном экономайзере; $ПДК_{NO}$ и $ПДК_{NO_2}$ – максимальные разовые предельно допустимые концентрации оксидов.

Эффективность контактного экономайзера в качестве очистного аппарата от оксидов азота будет тем выше, чем большая доля диоксида азота находится в сумме оксидов азота, содержащихся в продуктах сгорания.

В свою очередь доля диоксида азота в сумме оксидов азота зависит от характеристики интенсивности охлаждения дымовых газов $H_{\text{л}}/V_{\text{т}}$ ($H_{\text{л}}$ – площадь лучевоспринимающей поверхности; $V_{\text{т}}$ – объем топки), коэффициента избытка воздуха α и теплонапряжения топочного объема и может быть выражена следующей зависимостью:

$$[NO_2] = f(H_{\text{л}}/V_{\text{т}}, \alpha, q).$$

В контактном экономайзере происходит вымывание NO_2 водой по реакции $3NO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2HNO_3 + NO$. Образовавшийся моноксид азота NO доокисляется в диоксид азота NO_2 кислородом воздуха еще в жидкости или на границе раздела фаз по реакции $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$. Затем NO_2 растворяется в жидкости $4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4HNO_3$. Следует учитывать, что эффективная очистка уходящих газов в контактном экономайзере приводит к некоторому ухудшению качества воды, контактировавшей с уходящими газами. Проведенные нами исследования показали, что в воде, прошедшей контактный экономайзер, увеличивается содержание свободной углекислоты с 25,5 мг/л для воды перед контактным экономайзером до 59,1 мг/л для воды после контактного экономайзера при отключенном декарбонизаторе и до 30,5 мг/л – при включенном декарбонизаторе. При этом снижается pH с 6,9 для воды перед контактным экономайзером до 6,45 для воды после контактного экономайзера при закрытом воздухе на декарбонизатор и увеличивается до 7,2 при полном включении воздуха на декарбонизатор. Для нейтрализации кислой среды целесообразно некоторое подщелачивание воды, контактирующей с газами.

На рис. 3 представлено изменение содержания NO_x в продуктах сгорания до и после контактного экономайзера в зависимости от на-

грузки котла ГМ-50-14/250. Видно, что содержание оксидов азота в газах до контактного экономайзера при увеличении нагрузки котла с 25 до 50 т/ч изменяется с 162 до 181 мг/м³, а в газах после контактного экономайзера соответственно возрастает с 101 до 109 мг/м³. Следовательно, при нагрузке котла 50 т/ч содержание оксидов азота в уходящих газах при работе с контактным экономайзером снижается на 40 %. При этом содержание нитритов NO_2^- в воде после контактного экономайзера увеличивается по сравнению с содержанием их в сырой воде с 0,13 (до экономайзера) до 0,32 мг/л (для воды после контактного экономайзера). Аналогично изменяется и содержание нитратов NO_3^- в воде. Содержание нитратов в сырой воде составляло 5,6 мг/л, а в воде после контактного экономайзера оно равняется 9,0 мг/л. Это указывает на то, что оксиды азота NO_x растворяются в воде контактного экономайзера, что приводит к существенному снижению концентрации NO_x в продуктах сгорания после контактного экономайзера. Поэтому контактный экономайзер, имеющий значительную контактную поверхность, вследствие загрузки слоя камеры кольцами Рашига можно рассматривать как двухфункциональный агрегат, т. е. для использования теплоты уходящих газов котлов, и как установку для очистки газов от содержащихся в них оксидов азота.

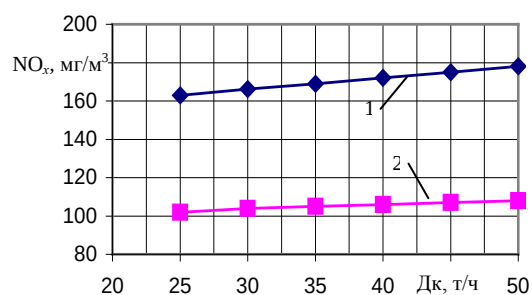


Рис. 3. Содержание NO_x в продуктах сгорания в зависимости от нагрузки котла ГМ-50-14/250: 1 – до контактного экономайзера; 2 – после него

Следовательно, контактный экономайзер позволяет осуществлять достаточно эффективную очистку продуктов сгорания газа от оксидов азота.

Одна из причин, сдерживающих широкое внедрение контактных экономайзеров, – это

опасение в отношении коррозионной активности воды, нагретой в контактных экономайзерах. Выполненные химические анализы воды до и после контактного экономайзера показывают, что увеличение концентрации CO_2 в процессе контактного нагрева воды продуктами сгорания природного газа приводит к снижению pH и тем самым представляет опасность с точки зрения коррозионной активности воды только при малой жесткости и небольшой бикарбонатной щелочности исходной воды. Во всех остальных случаях коррозионная активность воды существенно не меняется. Объясняется это тем, что значение pH воды, содержащей свободную уголекислоту, зависит от буферных систем, находящихся в воде. Буферными называются растворы, содержащие слабую кислоту или слабое основание и их соли.

В воде, подогретой контактным путем дымовыми газами, буферную систему составляет растворенная слабая уголекислота HCO_3^- . Для буферных растворов характерно малое изменение pH при действии на них кислот и оснований [5]. При наличии в воде более 1 мг-экв/л бикарбонатной щелочности слабая угольная кислота (даже при концентрации десятки миллиграммов на 1л) [6] не может снизить pH более чем до 6,8–7,0. Объясняется это тем, что при добавлении к воде кислоты избыточные ионы водорода H^+ связываются с ионами HCO_3^- в слабодиссоциированную угольную кислоту, а pH остается неизменной либо увеличивается.

Основными факторами коррозии являются кислород, pH среды, угольная кислота и температура.

Проведенные химические анализы воды, подогретой в контактном экономайзере, показали, что содержание кислорода в нагретой воде несколько уменьшается по сравнению с исходной (табл. 1). Таким образом, нет причин для увеличения скорости кислородной коррозии.

Вопрос о влиянии pH на коррозию сводится к определению скорости протекания реакции $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ при различной концентрации ионов водорода. Понижение pH среды увеличивает вероятность коррозии, так как сдвигает равновесие вправо. Скорость коррозии

зависит не только от pH, но и от стойкости защитных пленок на поверхности стенок и буферности среды.

Одним из отличительных свойств буферных растворов является малая зависимость концентрации ионов водорода от разбавления. Эти их свойства проявляются только в том случае, когда концентрация добавленной кислоты или щелочи не превышает половины концентрации соли или слабой кислоты, образующий буфер. Буферными свойствами обладают и растворы угольной кислоты, и ее соли. Значение pH раствора бикарбонатов независимо от их концентрации обычно колеблется в пределах 7,0–8,0, так как ионы HCO_3^- обладают сильным буферным действием и препятствуют свободной уголекислоте заметно снижать величину pH воды, нагретой в контактном экономайзере.

Уголекислота в воде находится в свободном состоянии в виде уголекислого газа CO_2 , бикарбонат-ионов HCO_3^- и карбонат-ионов CO_3^{2-} , соотношение между которыми зависит от концентрации водородных ионов pH (рис. 4) [7]. Из рисунка видно, что при pH = 4,3 уголекислота в воде представлена только одним соединением CO_2 . С повышением pH доля CO_2 уменьшается при одновременном увеличении доли HCO_3^- . При pH = 8,4 в воде присутствуют только ионы HCO_3^- и при pH = 12,4 – только ионы CO_3^{2-} .

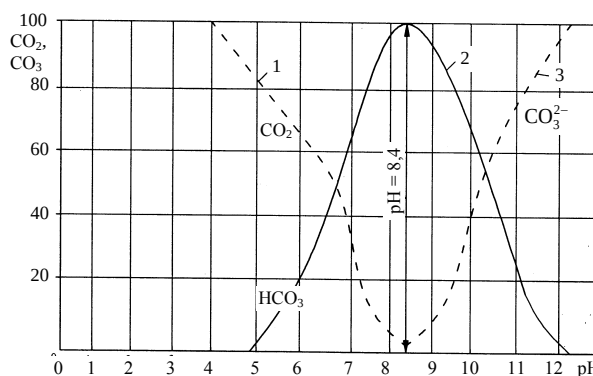
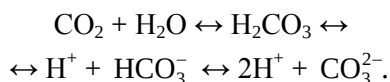


Рис. 4. Степень диссоциации угольной кислоты в воде в зависимости от величины pH: 1 – CO_2 ; 2 – HCO_3^- ; 3 – CO_3^{2-} ; $t_{\text{в}} = 25^\circ\text{C}$

По величине pH в нагретой воде можно судить о ее коррозионно-агрессивных свойствах. При pH = 7 вода нейтральная, при pH < 7 – обладает слабокислотными свойствами, а при

$\text{pH} > 7$ – слабощелочными. Например, вода городского водопровода имеет pH от 6,8 до 7,2. На величину pH нагреваемой воды может оказывать влияние свободная углекислота, которая в контактной камере абсорбируется водой из продуктов сгорания. Если водопроводная вода мягкая и бикарбонатная, ее щелочность (содержание ионов HCO_3^-) не превышает 1 мг-экв/л, то углекислота, перешедшая из отходящих газов в воду, снижает величину pH нагретой воды, и вода приобретает коррозионно-агрессивные свойства.

В конденсате турбин и дистилляте концентрация CO_2 в воде в размере всего 0,3–0,5 мг/л вызывает понижение pH до 6. Если водопроводная вода имеет бикарбонатную щелочность более 1,5–1,8 мг-экв/л, то насыщение воды углекислотой в контактной камере практически не вызывает снижения pH в нагретой воде. Это объясняется буферными свойствами воды, имеющей такую минерализацию. Буферные свойства воды, нагретой контактным способом, обуславливаются растворенным в воде бикарбонатом HCO_3^- и слабой угольной кислотой H_2CO_3 . Находящиеся в воде ионы HCO_3^- , CO_3^{2-} и углекислый газ связаны уравнением углекислотного равновесия



Из уравнения следует, что для поддержания в растворе определенной концентрации бикарбонатных ионов HCO_3^- требуется, чтобы в воде присутствовало соответствующее этой концентрации количество свободной кислоты (в виде растворенного в воде CO_2), называемой «равновесной угольной кислотой», не вступающей в другие химические реакции. Если фактически присутствующее в воде количество свободной угольной кислоты больше равновесной концентрации, т. е. если есть избыточная, активная кислота, то такая вода исключает возможность образования на стенках экономайзера и водоотводящих трубах защитной пленки, что обуславливает контакт металла с водой и при наличии в воде растворимого кислорода вызывает процессы коррозии.

С увеличением в воде концентрации бикарбонатов количество необходимой равновесной угольной кислоты соответственно растет, а ве-

роятность образования избыточной агрессивной кислоты уменьшается. Таким образом, наличие агрессивной углекислоты более вероятно для мягких, чем для жестких вод. Соотношение между содержанием в воде бикарбонатов и свободной угольной кислоты характеризует коррозионные свойства воды. Для оценки расчетным путем коррозионных свойств воды или ее стабильности применяется метод Ланжелье, согласно которому показателем стабильности воды является равенство

$$J = \text{pH} - \text{pH}_s,$$

где pH – фактически измеренная концентрация водородных ионов; pH_s – концентрация водородных ионов, соответствующая состоянию стабильности воды, т. е. равновесному состоянию углекислых соединений.

Если $\text{pH} > \text{pH}_s$, то $J > 0(+)$ и вода неагрессивна; если $\text{pH} < \text{pH}_s$, то $J < 0(-)$ и вода агрессивна. Соотношением pH и pH_s определяются не все свойства воды, влияющие на коррозию, а лишь те, которые зависят от наличия в воде агрессивной угольной кислоты. Для определения стабильности обычно пользуются методом определения pH равновесного насыщения по содержанию ионов кальция, сухому остатку и щелочности [5]:

$$\text{pH}_s = f_1(t) - f_2(\text{CO}_2^{2+}) - f_3(\text{Щ}) + f_4(a_{\text{co}}),$$

где $f_1(t)$, $f_2(\text{CO}_2^{2+})$, $f_3(\text{Щ})$, $f_4(a_{\text{co}})$ – соответственно функции температуры воды, концентрации кальция, щелочности воды, ее общего солесодержания. Стабильной считается вода, которая не выделяет и не растворяет осадка карбоната кальция.

На основе данных химических анализов воды, подогретой в контактных экономайзерах [1], был рассчитан по методу Ланжелье pH_s и определен индекс. Индекс Ланжелье оказался положительным (т. е. больше нуля) или равен нулю, значит вода, подогретая в контактных экономайзерах на этих объектах, неагрессивна или стабильна. А также установлено, что при малой буферности воды, и в частности при отсутствии или небольшой концентрации в ней бикарбонатов, например в конденсаторе, содержание в воде даже незначительного количе-

ства CO_2 резко снижает pH, а индекс стабилизации воды становится отрицательным.

При оценке агрессивности воды наряду с концентрацией агрессивной уголекислоты следует учитывать также и солевой состав воды. При увеличении содержания солей в воде количество свободной уголекислоты, необходимое для поддержания состояния равновесия, уменьшается. При одном и том же содержании свободной уголекислоты вода в присутствии большого количества солей будет более агрессивной.

Агрессивные свойства уголекислоты объясняются ее способностью взаимодействовать с карбонатами и переводить их в растворимые в воде бикарбонаты, а также несколько снижать pH среды, в результате чего усиливается электрохимическая коррозия некоторых металлов.

Действие агрессивной уголекислоты на металл заключается в растворении бикарбонатов, являющихся составной частью ржаво-карбонатных отложений, и исключает возможность образования на стенках стальных и чугунных труб защитной карбонатной пленки. Отсутствие ее обуславливает контакт металла с водой и при наличии в природных водах кислорода тем самым ускоряет коррозию металла.

В [6] изучали коррозию стали под действием свободного CO_2 . Исследования показали, что увеличение концентрации CO_2 резко повышает скорость коррозии стали лишь в области $\text{CO}_2 = 0\text{--}10$ мг/л. Дальнейшее увеличение концентрации CO_2 сопровождается лишь небольшим повышением скорости коррозии и некоторым снижением pH. Следовательно, при контактом подогреве умягченной воды, в которой концентрация CO_2 превышает 10 мг/л, дальнейший возможный ее рост не приведет к заметному увеличению скорости коррозии.

Длительные наблюдения за качеством металла контактных экономайзеров, работающих на минерализованной артезианской воде с бикарбонатной щелочностью 4–6 мг-экв/л, свидетельствуют об отсутствии заметной коррозии металла, что в значительной степени объясняется неизменностью или даже некоторым увеличением pH (pH = 7,0–8,0) по сравнению с pH в исходной воде.

Примерно такое же положение имеет место на объектах, где экономайзеры работают на умягченной воде с бикарбонатной щелочностью более 2 мг-экв/л.

Определение стабильности воды расчетным путем и визуальные периодические наблюдения за состоянием внутренних поверхностей экономайзеров являются достаточно надежными методами качественного изучения коррозионных качеств воды. Для получения количественных данных о коррозии на контактном экономайзере котла ГМ-50-14/250 Жодинской ТЭЦ были установлены пластинчатые индикаторы коррозии, представляющие собой пластины из стали ст. 3 размером 100×50×3 мм. Поверхность индикаторов шлифуется и промывается раствором щелочи, спиртом и эфиром. Перед установкой высушенные образцы взвешиваются. Скорость и формы проявления коррозии материалов определяются по состоянию индикаторных пластин, простоявших максимальное время.

После извлечения индикаторов производят их осмотр, отмечая цвет образцов, равномерность отложений, наличие локальной (язвины или бугорки) или щелевой коррозии.

Описание внешнего вида поверхности индикаторов производят и после удаления продуктов коррозии, обращая особое внимание на наличие язв и локализацию коррозии. На основании определения массы индикаторов до установки и после их снятия были определены показатели коррозии по массе

$$K = \frac{P_1 - P_2}{\tau F}, \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}$$

и глубине

$$\Pi = 8,76 \frac{K}{\gamma}, \text{ мм/год,}$$

где P_1 и P_2 – массы индикаторов до установки и при ревизии (после удаления коррозионного слоя), г; F – корродирующая площадь поверхности индикатора, м^2 ; τ – часы работы индикатора; γ – плотность металла, г/см^3 .

Согласно ГОСТ 5272–50 оценка стойкости металлов делается по глубинному показателю и определяется по десятибалльной шкале [6] (табл. 2).

Таблица 2

Оценка стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	<0,001	0
Весьма стойкие	0,001–0,005	1
Стойкие	0,005–0,01	2
	0,01–0,05	3
	0,05–0,1	4
Пониженно-стойкие	0,1–0,5	5
	0,5–1,0	6
Малостойкие	1–5	7
	5–10	8
Нестойкие	>10	9

Результаты исследования коррозии в контактном газовом экономайзере представлены в табл. 3.

Сырая вода была с жесткостью 3,65–5,0 мг-экв/л и щелочностью 2,3–3,1 мг-экв/л.

Таблица 3

Место установки индикатора	K, г/(м ² ·ч)	П, мм/год	Балл
Трубопровод горячей воды	0,042	0,046	3
Водяной объем экономайзера	0,112	0,125	5
Газоход уходящих газов	0,017	0,019	3

Установлено, что стойкость металла трубопровода горячей воды и газохода уходящих газов составляет 3 балла, а металла водяного объема контактного экономайзера – 5 баллов.

ВЫВОДЫ

На основании результатов химических анализов воды, свидетельствующих о ее стабильности, можно сделать следующие выводы:

- физико-химический состав воды, нагретой в контактном экономайзере, практически не изменяется;
- коррозионная активность воды, нагретой в контактном экономайзере, не больше, чем коррозионная стойкость воды, нагретой в бойлерах;
- горячая вода, нагретая в контактном экономайзере, по санитарно-техническим и химическим свойствам соответствует требованиям, предъявляемым к ней на промышленных предприятиях;
- контактный экономайзер может быть использован для достаточно эффективной очистки продуктов сгорания газа от оксидов азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аронов, И. З. Контактные газовые экономайзеры / И. З. Аронов. – Киев: Техника, 1964. – 172 с.
2. Аронов, И. З. О качестве водопроводной воды, подогретой в контактных газовых экономайзерах / И. З. Аронов, Е. Н. Солодовникова // Газовая промышленность. – 1964. – № 4. – С. 21–25.
3. Солодовникова, Е. Н. Исследование процесса декарбонизации воды воздухом в слое насадки из колец Рашига / Е. Н. Солодовникова, С. Ф. Тарасова // Санитарная техника. – 1970. – Вып. 9. – С. 84–90.
4. Аронов, И. З. Установка контактных экономайзеров с целью снижения выбросов оксидов азота с дымовыми газами / И. З. Аронов, А. И. Сигал // Химическая технология. – 1988. – № 1. – С. 68–70.
5. Шкроб, М. Е. Водоподготовка / М. Е. Шкроб, М. С. Вихрев. – М.: Энергия, 1966. – 416 с.
6. Мамет, А. П. Коррозия теплосилового оборудования электростанций / А. П. Мамет. – М.; Л.: Госэнергоиздат, 1952. – 206 с.
7. Сосин, Ю. П. Высокоэффективные газовые контактные водонагреватели / Ю. П. Сосин, Е. Н. Бухаркин. – М.: Стройиздат, 1988. – 376 с.

Поступила 6.12.2006