

31. Растворимость примесей в водном теплоносителе и закономерности образования отложений. Растворимость примесей в перегретом паре.

В достаточно широком диапазоне высоких и сверхкритических параметров однородного водного теплоносителя (пара и воды) термодинамическая растворимость малолетучих неорганических соединений как функция свойств растворителя определяется двумя параметрами – плотностью и температурой. Растворимость описывается уравнением:

$$\ln C = m \ln \rho - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R},$$

где C – растворимость вещества в водном теплоносителе; ρ – плотность H_2O при параметрах процесса; ΔH – тепловой эффект процесса растворения; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; ΔS – энтропия растворенного вещества; m – координационное число (гравитационная характеристика).

Расчеты растворимости веществ в водном теплоносителе по данному уравнению возможны при наличии надежных данных по трем параметрам, характеризующим процесс растворения: ΔH , ΔS и m . Эти данные известны только для отдельных примесей и ограниченного диапазона параметров. Поэтому впредь до накопления необходимых данных закономерности растворимости веществ в воде и паре изучаются экспериментально.

Растворимость примесей в воде и закономерности образования отложений

Все вещества, находящиеся в воде парового котла, по своей растворимости разделяются на две группы:

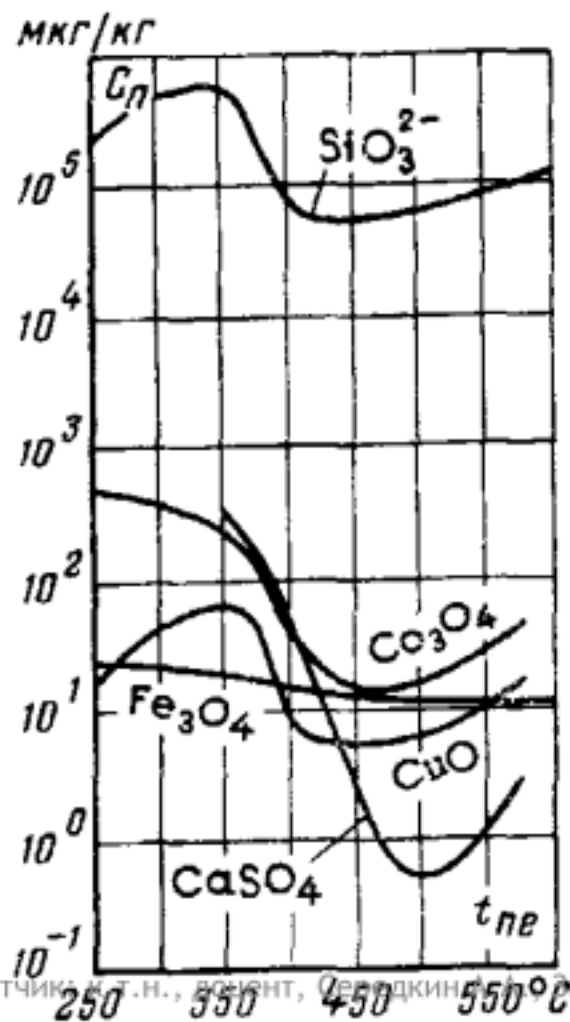
- **Трудно (мало) растворимые.** Сюда относятся соли и гидроокиси кальция и магния, окислы конструкционных материалов с которыми соприкасается водный теплоноситель (наибольшее количество – окислы железа). Некоторые из них кристаллизуются на поверхности нагрева образуя **накипь (накипеобразователи)**. Другие кристаллизуются в объеме раствора и образуют **шлам (шламообразователи)**. Центрами накипеобразования являются – шероховатости поверхности нагрева (выступы, впадины), а шламообразования – грубодисперсные и коллоидные частицы, пузырьки газов.

- **Легко (хорошо) растворимые.** Сюда относятся соли и гидроокись натрия. При нормальном протекании гидродинамических и теплообменных процессов концентрации ниже допустимых.

Растворимость одних соединений с повышением температуры увеличивается, других, наоборот, уменьшается.

Растворимость примесей в перегретом паре

Температура рабочего процесса оказывает существенное влияние на растворимость веществ в H_2O при СКД, особенно в зоне больших теплоемкостей. Во всем диапазоне температур растворимость большинства примесей в водном теплоносителе снижается с ее повышением.



Пример изобар растворимости некоторых соединений в H_2O СКД (25 МПа)

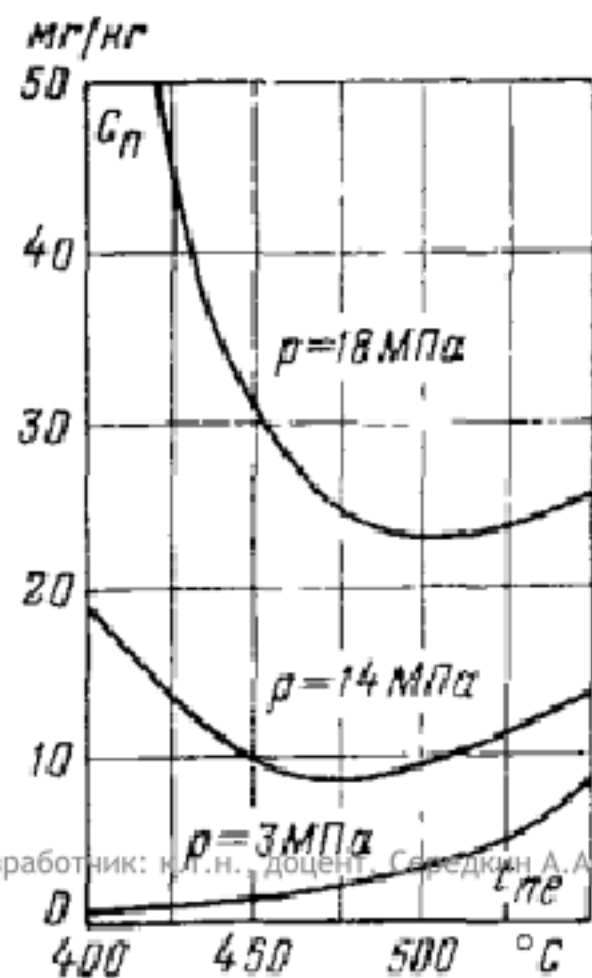
Растворимость примесей в перегретом паре

Закономерности свидетельствуют о том, что основная масса примесей, находящихся в рабочей среде паровых котлов СКД, должна выпадать в сравнительно узком диапазоне изменения теплофизических параметров – зоне больших теплоемкостей.

Растворимость веществ в перегретом паре **ДКД** определяется свойствами растворителя – перегретого пара и свойствами твердой примеси, с которой соприкасается перегретый пар. Те и другие свойства зависят от параметров рабочего процесса – давления и температуры. **Температура и давление**, определяющие плотность перегретого пара, оказывают сильное влияние на его свойства как растворителя. С повышением температуры перегретого пара его растворяющая способность сначала падает из-за уменьшения плотности растворителя. Однако, несмотря на снижение плотности, дальнейшее повышение температуры при постоянном давлении приводит уже к ослаблению связей в кристаллах твердого вещества и соответствующему повышению **растворимости**.

Растворимость примесей в перегретом паре

На рис. показаны изобары растворимости NaCl от температуры при постоянном давлении. Видно, что в минимуме растворимости одинаково влияние обоих факторов. В левой ветви характеристики преобладает влияние плотности с изменением температуры, в правой ветви – силы связей в кристаллической решетке.



Растворимость NaCl в перегретом паре
ДКД

Растворимость примесей в перегретом паре

Давление перегретого пара также сильно влияет на его растворяющую способность. Чем выше давление, тем выше плотность пара и больше растворимость веществ, однако влияние давления уменьшается с ростом температуры перегрева пара. Качественно подобны и изобары растворимости и других соединений, например Na_2SO_4 , CaSO_4 . Количественные зависимости различны.

Практическое значение растворимости веществ в перегретом паре состоит в том, что если в паре концентрация примеси меньше ее растворимости по изобаре, то он будет растворять эту примесь и уносить с собой, образуя обычно отложения в турбине. Если же в перегретом паре концентрация примеси выше, чем растворимость по изобаре, то избыток будет выпадать в тракте пароперегревателя, а после него – в турбине.

Растворимость примесей в перегретом паре

Давление перегретого пара также сильно влияет на его растворяющую способность. Чем выше давление, тем выше плотность пара и больше растворимость веществ, однако влияние давления уменьшается с ростом температуры перегрева пара. Качественно подобны и изобары растворимости и других соединений, например Na_2SO_4 , CaSO_4 . Количественные зависимости различны.

Практическое значение растворимости веществ в перегретом паре состоит в том, что если в паре концентрация примеси меньше ее растворимости по изобаре, то он будет растворять эту примесь и уносить с собой, образуя обычно отложения в турбине. Если же в перегретом паре концентрация примеси выше, чем растворимость по изобаре, то избыток будет выпадать в тракте пароперегревателя, а после него – в турбине.

32. Переход примесей из воды в насыщенный пар.

Известны два пути перехода примесей из воды в пар:

- с капельным уносом кипящей воды;
- вследствие растворимости в паре.

Концентрация примесей в насыщенном паре характеризуется суммарным коэффициентом выноса:

$$k_{\text{вын}}^{\text{сум}} = \omega + k_p = \frac{C_{\text{п}}}{C_{\text{в}}},$$

где ω – влажность пара, %, характеризует содержание примесей, поступающих в насыщенный пар вместе с капельной влагой; k_p – коэффициент распределения, %, характеризует содержание примесей в паре в следствие его растворяющей способности.

Роль составляющих коэффициента выноса зависит от ряда факторов и главным образом от давления.

Так, **при низком давлении** растворяющая способность пара для большинства нелетучих примесей, находящихся в воде, ничтожно мала ($k_p \ll w$), и потому $k_{ВЫИ}^{СУМ} \approx w$.

С повышением давления растворяющая способность пара возрастает, увеличивается вклад коэффициента распределения, и при высоком давлении может оказаться, что $k_p \gg w$, тогда $k_{ВЫИ}^{СУМ} \approx k_p$.

Механизм и закономерности уноса влаги паром

В зависимости от схемы подвода пара в барабан механизм образования капель в паровом объеме имеет различную природу.

При подводе водяных струй под уровень воды в барабане отдельные пузырьки пара, всплывая к поверхности раздела фаз (рис. а, б) образуют двухфазный динамический слой. При этом пузырек пара подвержен воздействию двух сил: внутреннему давлению, вызывающему разрыв водяной пленки, окружающей пузырек пара, и силе поверхностного натяжения этой пленки, тормозящей ее разрыв.

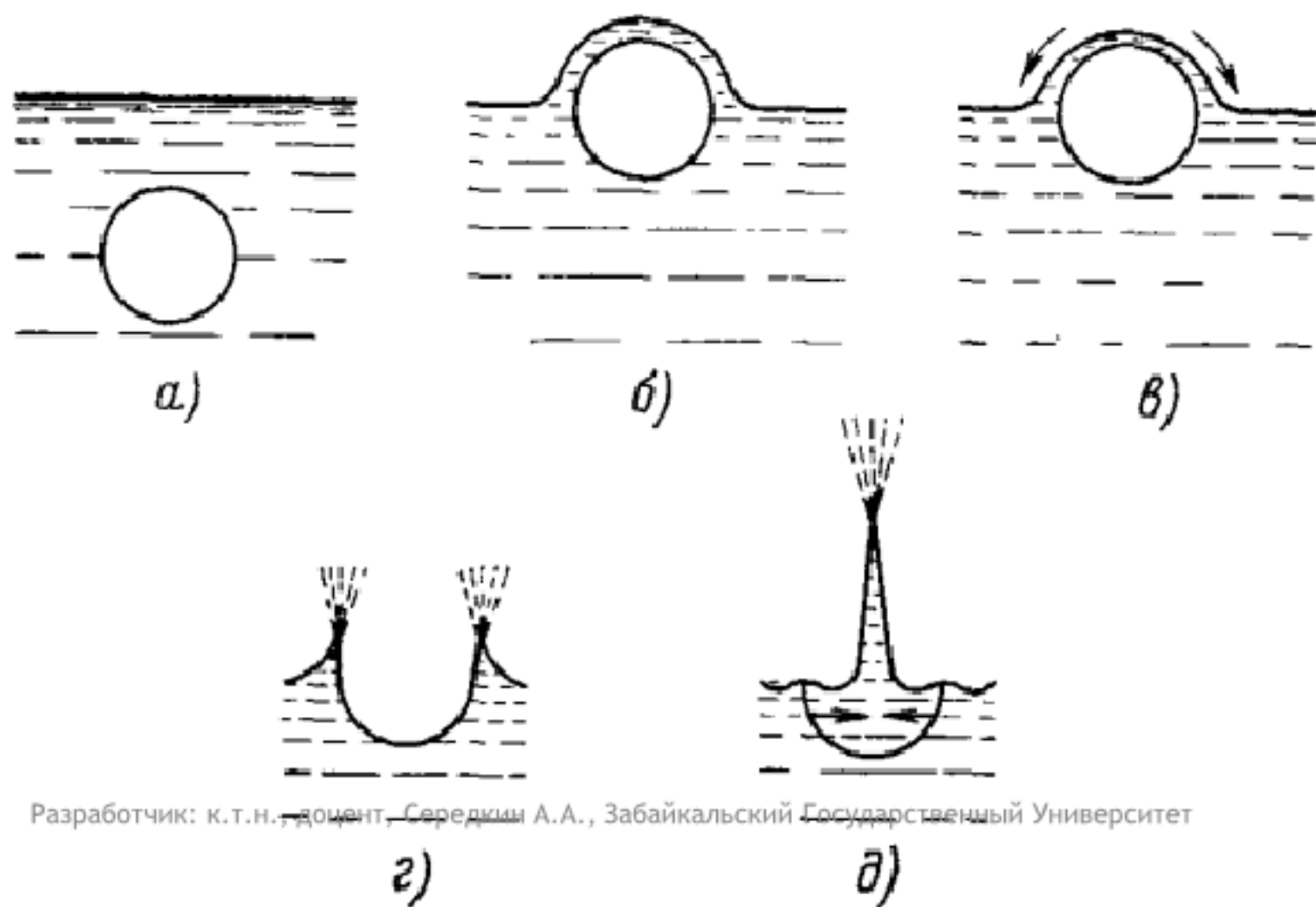


Схема образования капельной влаги в паровом объеме барабана при вводе парообразующих труб в водяной объем:

а — всплывающий пузырек пара;
б — начальный период выхода пузырьков на зеркало испарения;
в — перед разрывом водяной оболочки;
г и д — разрушение водяной оболочки с образованием капелек влаги.

Механизм и закономерности уноса влаги паром

В чистой воде с образовавшегося купола пленки жидкость стекает, и пленка утоняется (рис. в). Образуется отверстие в верхней части купола, которое под действием сил поверхностного натяжения расширяется, пленка втягивается в основную массу воды, пузырек пара выходит в паровой объем, а с образующейся при этом кольцевой волны отрываются капельки воды, выбрасываемые в паровой объем (рис. г). В образовавшуюся лунку устремляется вода, которая при встрече дает всплески в виде столбика, от которого также отделяются капельки воды (рис. д). При барботаже пара через слой маломинерализованной воды пленки, окутывающие пузырьки пара перед их выходом в паровой объем, имеют резко различную толщину, и потому они образуют капельки влаги также различных размеров.

Механизм и закономерности уноса влаги паром

При подаче пара выше зеркала испарения капельки в паровом объеме образуются в результате дробления влаги, поступающей с паром в барабан из парообразующих труб (рис.).

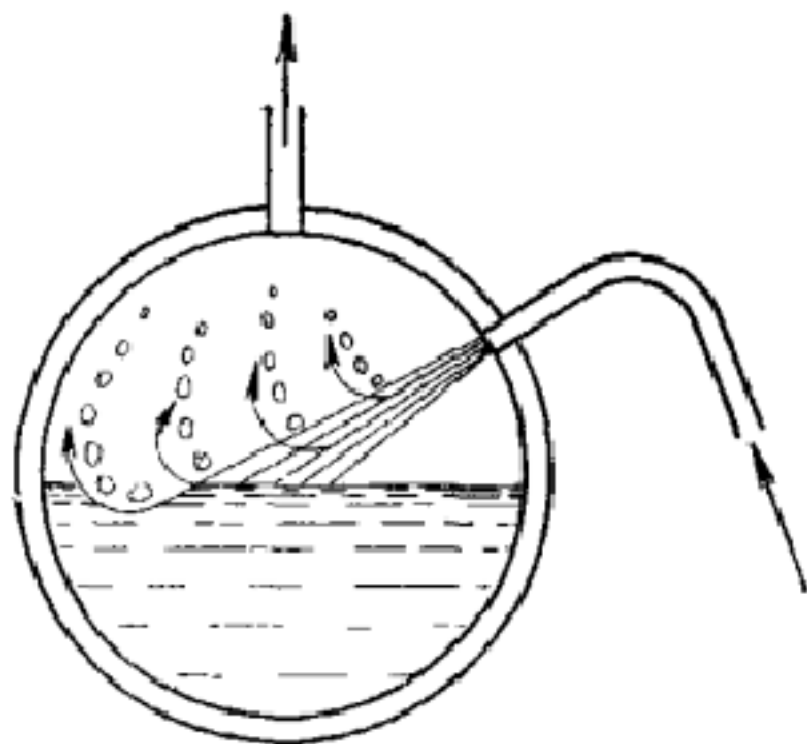
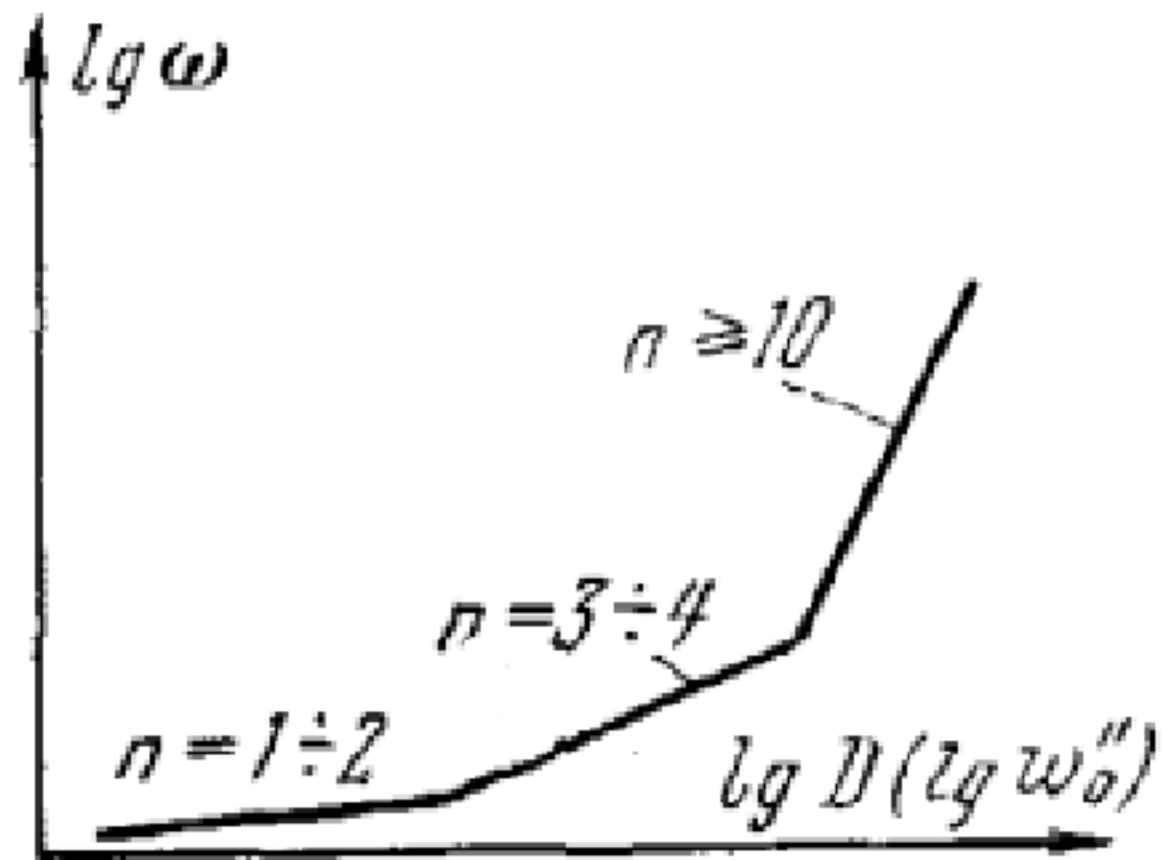


Схема образования капельной влаги в паровом объеме барабана при вводе пароводяной смеси в паровой объем аппарата

Степень дробления зависит от кинетической энергии пароводяных струй. При большой нагрузке, а следовательно, большой скорости входа пароводяных струй в барабан большая кинетическая энергия вызывает сильное дробление влаги и более интенсивный капельный унос. В паровом объеме устанавливается динамическое равновесие между поступающими и оседающими каплями. Наибольшая их концентрация оказывается у поверхности раздела фаз, она падает по мере удаления от этой поверхности. Наиболее крупные капли выбрасываются на высоту до 600 – 700 мм.

Механизм и закономерности уноса влаги паром

При малой подъемной скорости пара с ними увлекаются только капли очень малых размеров. С увеличением расхода пара в унос включаются капельки все больших размеров. Поэтому чем выше нагрузка, тем больше влажность выдаваемого пара (рис.).



Зависимость влажности пара от нагрузки

Механизм и закономерности уноса влаги паром

Влажность пара w определяется нагрузкой D по соотношению:

$$w = AD^n.$$

Значения A и n зависят от конструкции парового объема аппарата, давления, концентрации и ионного состава примесей воды.

- Для нагрузок (малых) характеризующихся очень малой влажностью пара $w < 0,01 \%$, $n = 1 - 2$.
- Для нагрузок (средних), при которых $w = 0,01 - 0,1 \%$, $n = 3 - 4$.
Для барабанных котлов ТЭС характерна работа в начале этого участка.
- Для больших нагрузок $w > 0,2 \%$, $n \geq 10$.

Механизм и закономерности уноса влаги паром

Введем ряд понятий.

Удельная нагрузка зеркала испарения – это средний расход пара, отнесенный к 1 м^2 зеркала испарения.

$$R_F = D/F.$$

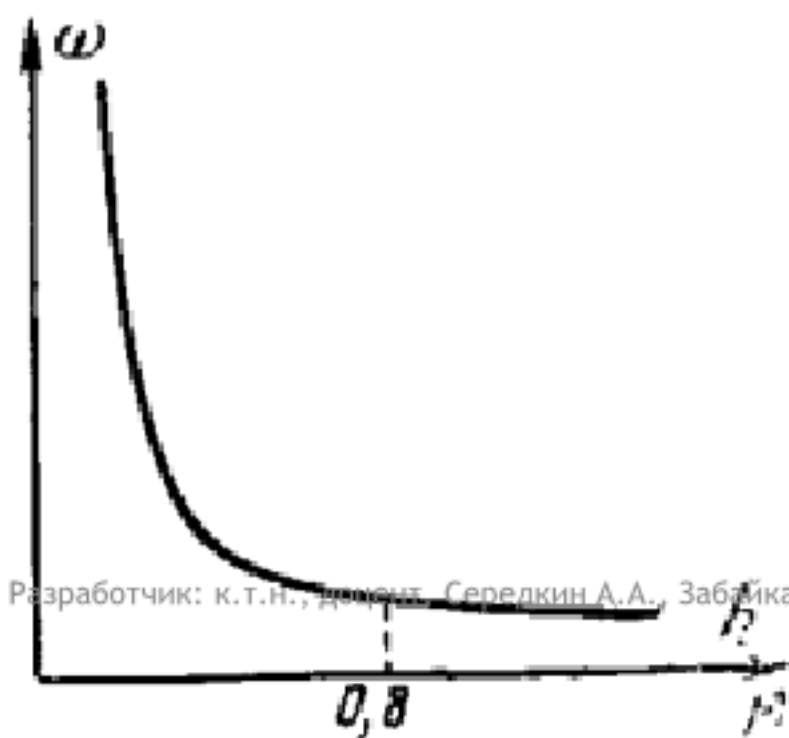
Удельная нагрузка парового объема – это средняя скорость пара, отнесенная к 1 м^3 парового объема.

$$R_V = D/V.$$

Механизм и закономерности уноса влаги паром

Рассмотрим влияние высоты парового объема и давления пара на унос.

Существенное влияние на влажность выдаваемого пара оказывает высота парового объема (рис.). Чем меньше высота (при $R_F = \text{const}$) тем больше влажность пара и наоборот. Начиная с некоторого значения высоты ($\approx 0,8$ м), которую не достигают даже самые дальнобойные крупные капли, дальнейшее увеличение высоты уже практически не приводит к снижению влажности пара.



Зависимость влажности пара от высоты парового объема

Механизм и закономерности уноса влаги паром

Влияние высоты парового объема и давления пара на унос.

С повышением давления пара увеличивается его плотность, при этом возрастает сопротивление паровой среды подъему капель. С другой стороны, уменьшение разности плотностей воды и пара усиливает транспортирующую способность пара. Последняя усиливается еще и потому, что с ростом давления меньше становится поверхностное натяжение, благодаря чему размер выносимых в паровой объем капель жидкости также уменьшается. В целом влияние транспортирующей способности пара с ростом давления преобладает над сопротивлением, оказываемым движению капель более плотным паром, и потому **рост давления приводит к более высокой влажности.**

Механизм и закономерности уноса влаги паром

Критерии характеризующие качество пара.

Коэффициент распределения. Напомним, что коэффициент распределения, в соответствии с законом распределения веществ, выражается через активности растворенного вещества в паре и воде:

$$k_p = \frac{a_{\text{п}}}{a_{\text{в}}}.$$

Для разбавленных растворов (что характерно для условий образования пара на ТЭС и АЭС) активности можно заменить соответствующими концентрациями растворенного вещества, тогда

$$k_p = \frac{C_{\text{п}}^{\text{раств}}}{C_{\text{в}}^{\text{раств}}}.$$

Коэффициент распределения зависит от формы, в котором вещество находится в водном растворе. Если вещество находится в обоих растворителях (паре и воде) в одной форме – молекулярной или ионной, коэффициенты распределения отвечающие этому условию называют **ИСТИННЫМИ**.

Механизм и закономерности уноса влаги паром

Критерии характеризующие качество пара.

В случае присутствия в воде как растворенных, так и нерастворенных – взвешенных частиц, которые могут поступать в пар с капельной влагой, **общее загрязнение пара**

$$C_{\Pi}^{\text{СУМ}} = (C_{\text{В}}^{\text{РАСТВ}} + C_{\text{В}}^{\text{ВЗВ}}) \omega + C_{\text{В}}^{\text{РАСТВ}} K_{\text{Р.ВИД}}^{\text{СУМ}}$$

где $K_{\text{Р.ВИД}}^{\text{СУМ}}$ – суммарный видимый коэффициент распределения (примеси распределяются между паром и водой в соответствии с **законом распределения растворенных веществ**), он характеризует количественное равновесие растворенных веществ между паром и водой (малый коэффициент распределения – мало примесей выносятся с паром, и наоборот);
 C – концентрации веществ.

Суммарный коэффициент выноса, характеризующий отношение суммарных концентраций прим

$$K_{\text{ВЫН}}^{\text{СУМ}} = \omega + \frac{C_{\text{В}}^{\text{РАСТВ}} K_{\text{Р.ВИД}}^{\text{СУМ}}}{C_{\text{В}}^{\text{РАСТВ}} + C_{\text{В}}^{\text{ВЗВ}}}$$

Механизм и закономерности уноса влаги паром

Из приведенных уравнений следует, что качество пара зависит от влажности W и коэффициента распределения $K_{P.ВИД}^{СУМ}$.

Уменьшение влажности пара W достигается сепарацией влаги. Однако даже полное удаление влаги не освобождает пар от примесей.

Коэффициент распределения $K_{P.ВИД}^{СУМ}$ есть физико-химическая константа, и если в воде содержатся примеси, то в соответствии с условиями процесса в паре будет находиться эквивалентное количество этих примесей. Для освобождения пара от примесей, перешедших из воды вследствие распределения, пар промывают более чистой водой, чем та, из которой он образовался.