

Третьяков О.В., канд. техн. наук, доц., УЦЗУ

ПІДВИЩЕННЯ БЕЗПЕКИ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ТЕПЛООБМІННОГО ОБЛАДНАННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ УСТАНОВОК

(представлено д-ром хім. наук Калугіним В.Д.)

Розроблена модель карбонатно-кальцієвого накипи утворення, яка дає не тільки надійний прогноз розвитку процесу, а і можливість управління їм за рахунок дії на параметри водно-хімічного режиму, чим забезпечує підвищення безпеки експлуатації теплообмінного обладнання

Постановка проблеми. Безпечність, надійність і економічність експлуатації сучасних теплових і атомних енергетичних установок визначається утворенням відкладень важкорозчинних сполук на теплопередаючих поверхнях відповідного обладнання. Утворення відкладень на тепло передаючих поверхнях парогенеруючих агрегатів та іншого теплообмінного обладнання як результат процесу гомогенної кристалізації призводить до місцевого перегріву металу, в силу високого термічного опору останніх, і як наслідок до руйнування металу, що обумовлює аварії на цьому обладнанні. Крім того, утворення відкладень карбонату кальцію на тепло передаючих поверхнях пікових бойлерів, конденсаторів турбін та іншого теплообмінного обладнання ТЕС і АЕС у великій мірі визначає економічні показники експлуатації цих станцій [1]. Для вірної організації водно-хімічних режимів різних систем теплових і атомних станцій, які б забезпечували безаварійну роботу теплообмінного обладнання, необхідна як достовірна оцінка накипи утворюючих властивостей теплоносіїв, так і надійний прогноз швидкості накипи утворення, та можливість управління цими процесами.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для оцінки накипи утворюючих властивостей розроблені і знаходять практичне застосування різні критерії: карбонатна жорсткість J_k , недостатня вуглекислота ΔCO_2 , pH насичення pH_s [2], індекс насичення Ланжелє I_s [3], індекс стабільності Різнара I_{st} [4] та інші. Таке різноманіття критеріїв свідчить про те, що застосування їх на практиці не завжди забезпечує надійну оцінку накипи утворюючих властивостей води і можливість кількісного прогнозування

накипи утворення. У 1979 році для оцінки накипи утворюючих властивостей води було запропоновано показник, який отримав назву – кристалізаційний напір [5], що витікає з термодинамічного рівняння Освальда – Фройндліха [6], яке відображає зв'язок між рівноважним розміром частки твердої фази, що утворюється у розчині, і складом рідкої фази, та визначається як

$$\eta = \frac{[Ca^{2+}]f_{Ca^{2+}}[CO_3^{2-}]f_{CO_3^{2-}}}{PP_{CaCO_3}}, \quad (1)$$

де $[Ca^{2+}]$, $[CO_3^{2-}]$ – концентрації відповідних іонів; $f_{Ca^{2+}}$, $f_{CO_3^{2-}}$ – коефіцієнти активності відповідних іонів; PP_{CaCO_3} – добуток розчинності карбонату кальцію.

При рівновазі кристалізаційний напір дорівнює одиниці. Ненасичений по карбонату кальцію розчин, в якому утворення твердої фази не можливо, характеризується значеннями $\eta < 1$. При $\eta > 1$ розчин пересичений по карбонату кальцію – можливе утворення твердої фази. Враховуючи термодинамічний характер цього показника ряд дослідників вважають, що він може бути застосований тільки для якісної оцінки накипи утворюючих властивостей води [2]. Але, як показали проведені нами дослідження, швидкість утворення накипи карбонату кальцію прямо пропорційна пересиченню розчину по карбонату кальцію [7]

$$W = \beta C_0 \ln \eta, \quad (2)$$

де W – швидкість утворення накипи карбонату кальцію; β – коефіцієнт масовіддачі; C_0 – концентрація іонів кальцію у розчині.

Тобто, кристалізаційний напір може бути застосований для достовірного прогнозування швидкості накипи утворення карбонату кальцію, якщо визначено коефіцієнт масовіддачі для конкретних умов експлуатації теплообмінного обладнання та складу теплоносія, і мається надійне визначення самого значення кристалізаційного напору в експлуатаційних умовах. Складність визначення фактичного значення кристалізаційного напору заключається в тому, що $Ca(II)-CO_2-H_2O$ поряд з іонами Ca^{2+} , CO_3^{2-} в умовах експлуатації теплообмінного обладнання утворюються заряджені і нейтральні іонні асоціати, що знижують ступінь пересичення розчину по карбонату кальцію – $CaOH^+$, $CaHCO_3^+$, $CaCO_3^0$,

вміст яких залежить від складу і параметрів теплоносія. До нормуємих та оперативно контролюємих показників водно-хімічного режиму енергетичних установок відносяться: жорсткість (*Ж*), лужність (*Щ*) та *pH* теплоносія. Кожен з них окремо і всі вони разом не дозволяють оперативно визначати кристалізаційний напір в поточних експлуатаційних умовах. Все це обумовлює відсутність надійного оперативного контролю за процесом утворення накипи на теплообмінних поверхнях енергетичних установок і знижує безпечність і безаварійність їх експлуатації.

Постановка завдання та його вирішення. Для підвищення безпеки безаварійної експлуатації теплообмінного енергетичного обладнання розробити систему оперативного визначення поточного значення кристалізаційного напору на основі інструментально визначених показників контролю водно-хімічного режиму теплоносія та вибрати шляхи оперативного управління водно-хімічним режимом цього обладнання для забезпечення без накипного режиму експлуатації.

Для вирішення поставленої задачі було побудовано термодинамічну модель системи $Ca(II)-CO_2-H_2O$ з урахуванням утворення асоціатів $CaOH^+$, $CaHCO_3^+$, $CaCO_3^0$ в основу якої покладені рівняння:

– дисоціації

$$[H^+] \cdot f_{H^+} \cdot [OH^-] \cdot f_{OH^-} = K_W; \quad (3)$$

$$[H^+] \cdot f_{H^+} \cdot [HCO_3^-] \cdot f_{HCO_3^-} = K_1 \cdot [CO_2^0] \cdot f_{CO_2}; \quad (4)$$

$$[H^+] \cdot f_{H^+} \cdot [CO_3^{2-}] \cdot f_{CO_3^{2-}} = K_2 \cdot [HCO_3^-] \cdot f_{HCO_3^-}; \quad (5)$$

$$[Ca^{2+}] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot [OH^-] \cdot f_{OH^-} = K_{CaOH^+} \cdot [CaOH^+] \cdot f_{CaOH^+}; \quad (6)$$

$$[Ca^{2+}] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot [HCO_3^-] \cdot f_{HCO_3^-} = K_{CaHCO_3^+} \cdot [CaHCO_3^+] \cdot f_{CaHCO_3^+}; \quad (7)$$

$$[Ca^{2+}] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot [CO_3^{2-}] \cdot f_{CO_3^{2-}} = K_{CaCO_3^0} \cdot [CaCO_3^0] \cdot f_{CaCO_3^0}; \quad (8)$$

– матеріального балансу:

$$[Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [CaHCO_3^+] + [CaCO_3^0] = \mathcal{J}; \quad (9)$$

$$[HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] = \mathcal{I}; \quad (10)$$

– електронейтральності:

$$\begin{aligned} [H^+] + [CaOH^+] + [CaHCO_3^+] + 2 \cdot [Ca^{2+}] = \\ = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}]. \end{aligned} \quad (11)$$

Рішення цієї системи рівнянь для побудови термодинамічної моделі треба проводити для умов, що характеризують експлуатаційні показники теплоносія (високі температура і тиск). При переході від стандартних термодинамічних параметрів середовища ($T = 293 \text{ K}$, $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$) до підвищених ($T = 433 \text{ K}$, $P = 6,18 \cdot 10^5 \text{ Па}$ – для умов експлуатації пікових бойлерів), виникає складність у визначенні констант дисоціації і констант усталеності іонних асоціатів. В останні часи розроблено методи термодинамічного розрахунку енергії Гіббса утворення іонів, заряджених і нейтральних іонних асоціатів у водневих розчинах при підвищених параметрах середовища, такі як “принцип відповідності” Крісса-Коббла [8], метод Ходаковського [9], або метод розроблений В.І. Зарембо [10], які дозволяють визначити необхідні константи в широкому діапазоні температур і тисків.

При побудові термодинамічної моделі системи $Ca(II)-CO_2-H_2O$ для умов експлуатації пікових бойлерів ($T = 433 \text{ K}$, $P = 6,18 \cdot 10^5 \text{ Па}$) для розрахунку констант рівноваги було обрано метод Крісса-Коббла [8].

Коефіцієнти активності іонів і іонних асоціатів розраховувались за модифікованим рівнянням Дебая-Хюккеля [11]. Рішення системи рівнянь (3)-(11) здійснювали методом ітерацій. Для розрахунку діаграми стану системи $Ca(II)-CO_2-H_2O$ та побудови термодинамічної моделі була створена комп'ютерна програма “ТОМОР”.

Діаграма стану системи $Ca(II)-CO_2-H_2O$ (рис. 1) представляє собою множину ізолій $[CO_2] = \text{const}$ і $\eta = \text{const}$ в координатах $\mathcal{J} - pH_m$ і $\mathcal{I} - pH_m$. При заданих значеннях будь-якої змінної цієї системи (\mathcal{J} , pH_m , \mathcal{I} , $[CO_2]$, η) функції є неперервними, що витікає з аналізу системи рівнянь (3)-(11). Таким чином, усі змінні безперервно змінюються від точки до точки на діаграмі, а кожна точка од-

нозначно характеризує стан розглядаємої системи. Крива $\eta = 1$ характеризує насичений стан теплоносія по карбонату кальцію, нижче кривої – теплоносієм ненасичений, вище – пересичений по карбонату кальцію.

Проведенні дослідження впливу складу теплоносія на швидкість утворення відкладень карбонату кальцію при параметрах експлуатації пікових бойлерів показали, що швидкість накипи утворення прямо пропорційна його ступеню пересичення по карбонату кальцію (рис. 2), тобто підкоряється рівнянню (2). Отримані результати досліджень процесу накипи утворення карбонату кальцію в пікових бойлерах свідчать про те, що лімітуючою стадією утворення відкладень $CaCO_3$ в цих умовах є утворення зародків твердої фази в об'ємі теплоносія. В цьому випадку коефіцієнт масовіддачі, знання якого край необхідно задля надійного прогнозування швидкості накипи утворення, залежить від броунівської дифузії і розміру часток, які зароджуються, тобто в кінцевому рахунку, від температури теплоносія. Це підтверджує лінійний характер залежності $\ln \beta = f(1/T)$, отриманої внаслідок аналізу експериментальних результатів в діапазоні температур 293 – 598 К, що апроксимується рівнянням

$$\ln \beta = 0,8 - \frac{4224,4}{T}, \quad (12)$$

з коефіцієнтом кореляції 0,97 при середньоквадратичному відхиленні середнього 0,47.

Таким чином, діаграма стану системи $Ca(II)-CO_2-H_2O$ дозволяє не тільки оперативно визначати ступень пересичення теплоносія по карбонату кальцію, а і досить надійно прогнозувати швидкість накипи утворення на теплообмінних поверхнях пікових бойлерів та іншого теплообмінного обладнання.

Побоювання деяких дослідників [5] про те, що у випадку присутності у теплоносії інших іонів крім зазначених вище, наприклад Mg^{2+} , SO_4^{2-} , достовірність оцінки накипи утворюючих властивостей теплоносія суттєво знизиться, визначилися не зовсім обґрунтованими. У випадку, коли визначаючим накипи утворювачем є карбонат кальцію (до 80% у відкладеннях) присутність інших іонів може бути врахована за рахунок введення в систему рівнянь (3)-(11) додаткових рівнянь дисоціації. Розширення рівнянь матеріального балансу і електронейтральності. При цьому розрахунок діаграми стану за розробленим алгоритмом ускладнюється

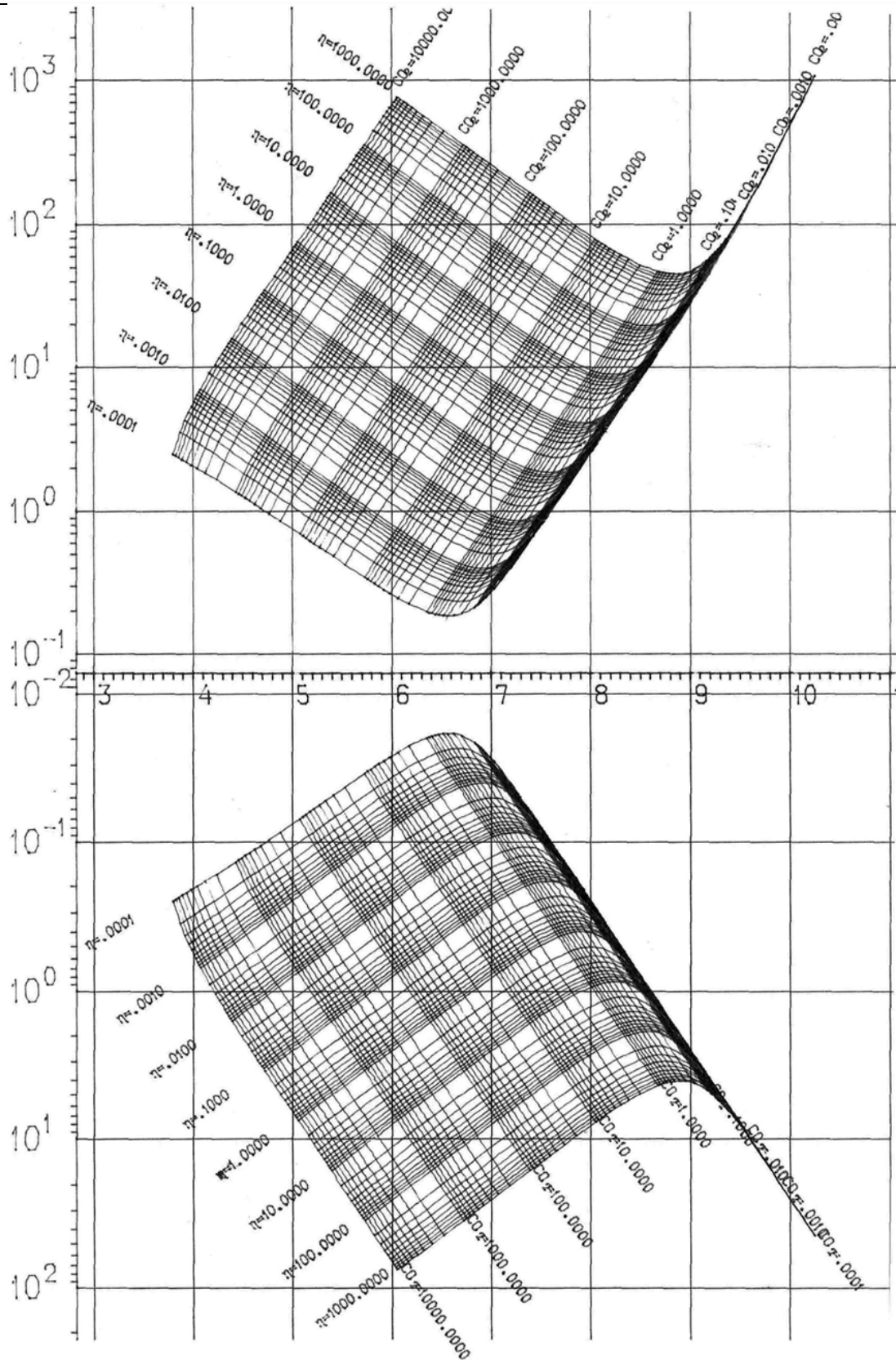


Рис. 1 – Діаграма стану системи $Ca(II)-CO_2-H_2O$ для умов експлуатації пікових бойлерів ($T = 433 \text{ K}$, $P = 0,618 \text{ МПа}$)

незначно, а достовірність оцінки величини кристалізаційного напору практично не знижується. Це було підтверджено співставленням розрахункових значень швидкості накипи утворення на тепло передаючих поверхнях пікових бойлерів, отриманих за розробленою моделлю, з експлуатаційними значеннями цього показнику. Реальні відкладення містили до 4% магнію у перерахунку на MgO, а неспівпадіння розрахункових і експлуатаційних величин швидкості накипи утворення не перебільшували $\pm 10\%$.

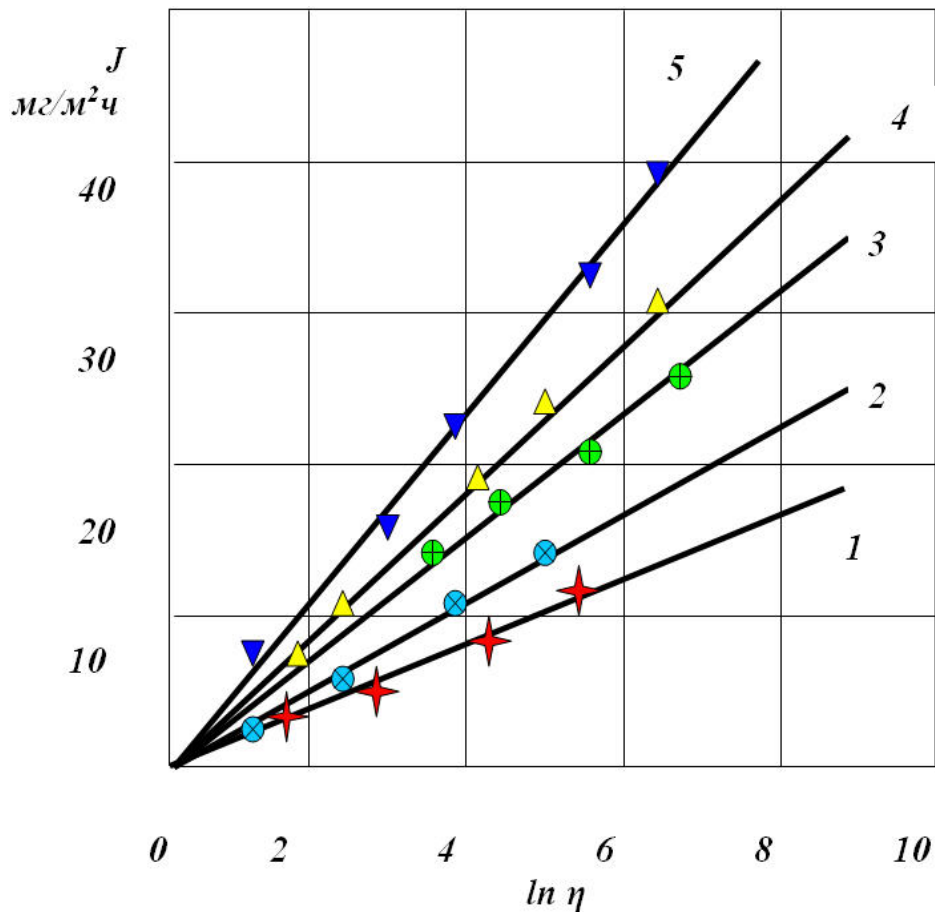


Рис. 2 – Залежність швидкості утворення накипи карбонату кальцію від ступеню пересичення теплоносія при $T = 433 \text{ К}$ і $P = 0,618 \text{ МПа}$, при концентрації накипи утворювача, г/м³: 1 – 25, 2 – 50, 3 – 75, 4 – 100, 5 – 125

Аналіз водно-хімічного режиму циркуляційного контуру охолодження конденсаторів турбін п'ятого блоку Ново-Воронезької АЕС, де основним накипи утворювачем є карбонат кальцію, дозволив виявити лінійну кореляцію між швидкістю зміни вакууму у турбіні і швидкістю зміни кристалізаційного напору. Збільшення вакууму у турбіні відповідає ненасиченому стану циркуляцій-

Підвищення безпеки експлуатації теплообмінного обладнання енергетичних установок

ної води по карбонату кальцію ($\eta < 1$), а зниження вакууму – спостерігається при пересиченні циркуляційної води по карбонату кальцію ($\eta > 1$) [12]. Ці результати також підтверджують вірність обраного підходу до оцінки накипи утворюючих властивостей теплоносіїв та дієздатність розробленої моделі не тільки для надійного прогнозування накипи утворення на тепло передаючих поверхнях енергетичного обладнання, а і управління цим процесом за рахунок оперативної зміни в той чи інший бік показників стану теплоносія, які вимірюються безперервно (\mathcal{J} , \mathcal{I} , pH).

Запропонована термодинамічна модель дозволяє провести розрахунки накипи утворюючих властивостей теплоносіїв в широкому діапазоні температур і тисків ($T = 293 - 472$ К, $P = 0,1 - 1,56$ МПа), тобто для широкого спектру теплообмінного обладнання теплових і атомних електростанцій. Забезпечити, за рахунок оперативного контролю і управління процесом накипи утворення, уникнення аварійних ситуацій на цьому обладнанні, підвищити безпеку експлуатації енергетичних виробництв в цілому і може бути покладена в основу для створення автоматизованої системи управління водно-хімічним режимом енергетичних установок.

Висновок. В результаті проведених досліджень створена система оперативного визначення поточного значення кристалізаційного напору на основі інструментально визначених показників контролю водно-хімічного режиму теплоносія та встановлені можливі оперативного управління водно-хімічним режимом цього обладнання для забезпечення без накипного режиму експлуатації, що дозволяє уникнути утворення відкладень на теплопередаючих поверхнях і підвищити безпечність, безаварійність та надійність експлуатації цього обладнання.

ЛІТЕРАТУРА

1. Маргулова Т.Х., Мартынова О.И. Водные режимы тепловых и атомных электростанций М.: Высшая школа. 1987. – 319 с.
2. Лапотышкина Н.П., Сазонов Р.П. Водоподготовка и водно-химический режим тепловых сетей.- М.: Энергоиздат, 1982. – 200 с.
3. Langelier W.F. The analytical control of anti-corrosion water treatment // JAWWA, 1936, v. 28, N 10, p. 548 – 572.

4. Ryznar J.W. A new index for determining of amount of calcium carbonate scale formed by a water // JAWWA, 1944, v. 34, p. 276 – 281.
5. Боднарь Ю.Ф. Выбор критерия для оценки накипеобразующих свойств охлаждающей воды // Теплоэнергетика, 1979, № 7, с. 65 – 68.
6. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления.- Л.: Химия, 1967. – 388 с.
7. Третьяков О.В., Крицкий В.Г. Закономерности гомогенной кристаллизации из растворов // Украинский химический журнал. 1990, т. 56, № 6, с. 567-571.
8. Criss C., Cobble J. The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. IV. Entropies of the ions up to 200⁰ and the correspondence principle // J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 5385 – 5390.
9. Ходаковский Л.И. Термодинамика водных растворов электролитов при повышенных температурах (энергия ионов при повышенных температурах) // Геохимия, 1969, № 1, с. 57 – 63.
10. Зарембо В.И., Пучков Л.В. Стандартные значения энергий Гиббса образования ионов и ионных ассоциатов в водном растворе при высоких параметрах состояния // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ, ТФЦ.- М.: ИВТАН, 1984, № 2(46). – 106 с.
11. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии.- М.: Химия, 1984. – 239 с.
12. Крицкий В.Г., Третьяков О.В., Крепак А.С., Осипов В.Н. Оценка накипеобразующих свойств воды с помощью диаграммы состояния карбоната кальция. В сб.: Вопросы атомной науки и техники. Физика и техника ядерных реакторов. 1987, вып. 5, с. 57 – 60.