

УДК 621.311.22

Особенности декарбонизации воды термическими струйно-барботажными деаэраторами атмосферного давления

© 2012 г. Барочкин Е.В., [Мошкарин А.В.], Виноградов В.Н., Ледуховский Г.В., Коротков А.А.
ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный энергетический университет»¹

Приведены результаты расчетно-экспериментальных исследований статических и кинетических условий удаления из воды свободного и химически связанного диоксида углерода в струйно-барботажных деаэраторах атмосферного давления.

Термические деаэраторы атмосферного давления применяются при подготовке добавочной воды тепловых электрических станций (ТЭС), в качестве деаэраторов питательной воды котлов низкого и среднего давлений, испарительных установок, подпиточной воды тепловых сетей. Эффективность работы деаэраторов по удалению из воды коррозионно-активных газов оказывает существенное влияние на надежность теплоэнергетического оборудования ТЭС, котельных и трубопроводов тепловых сетей.

Значения остаточных концентраций газов в деаэрированной воде определяются конструктивными и режимными параметрами, число сочетаний которых настолько велико, что на практике оптимальный технологический режим работы деаэрата устанавливается только в ходе натурных испытаний, что требует значительных материальных и трудовых затрат. В связи с этим актуально создание математических моделей для определения показателей режима работы деаэрата с требуемой точностью. Их использование позволит не только уменьшить расходы на испытания действующих установок, но и повысить обоснованность проектных решений для новых объектов.

В работах по теории и практике термической деаэрации [1, 2] содержатся математические модели для расчета процессов теплообмена и десорбции растворенного кислорода в струйных и барботажных деаэрационных элементах. Систематизированные данные, позволяющие прогнозировать работу деаэрата по удалению из воды диоксида углерода CO_2 , отсутствуют. Между тем, эффективность декарбонизации воды оказывает существенное влияние на скорость процессов коррозии металла, особенно при наличии в воде растворенного кислорода, а также на интенсивность накипеобразования в трубопроводах и оборудовании (при деаэрации плохо умягченной или неумягченной воды).

Эффективность декарбонизации воды характеризуется водородным показателем pH_{25} (при 25°C) деаэрированной воды, который наряду с остаточной массовой концентрацией растворенного кислорода является нормируемым. Практика наладки атмосферных деаэраторов показывает, что эффективной десорбции растворенного кислорода добиться проще, чем технологически приемлемых значений pH_{25} деаэрированной воды. В большинстве случаев можно считать, что при обеспечении нормативных значений pH_{25} деаэрированной воды содержание в ней растворенного кислорода также удовлетворяет норме. Это означает, что при моделировании процессов термической деаэрации воды проблеме декарбонизации следует уделять самое пристальное внимание.

Основная задача состоит в выявлении качественного и количественного влияния конструктивных и режимных параметров деаэрата на эффективность удаления из воды CO_2 . Для ее решения были проведены экспериментальные исследования деаэраторов ДА-300м и ДСА-300, работающих на воде, прошедшей Na-катионирование. Система теплотехнического и химического контроля предусматривала отбор проб воды из внутренних струйных и барботажных элементов деаэраторов; метрологическое обеспечение исследований составляли преимущественно образцовые средства измерения. Полученные в 69 опытах экспериментальные данные позволили разработать критериальные уравнения для расчета процессов нагрева воды и десорбции из нее растворенного кислорода в струйных отсеках деаэраторов при струйно-капельном гидродинамическом режиме их работы [3], а также идентифицировать аналогичные математические модели непровальных барботажных листов.

Далее более подробно рассматриваются процессы массообмена диоксида углерода. На рис. 1 представлено изменение массовой концентрации свободного диоксида углерода C_{CO_2} в элементах деаэрационных колонок в условиях опытов (в регулировочных диапазонах изменения режимных

¹ 153003, г. Иваново, Рабфаковская ул., д. 34. ИГЭУ.

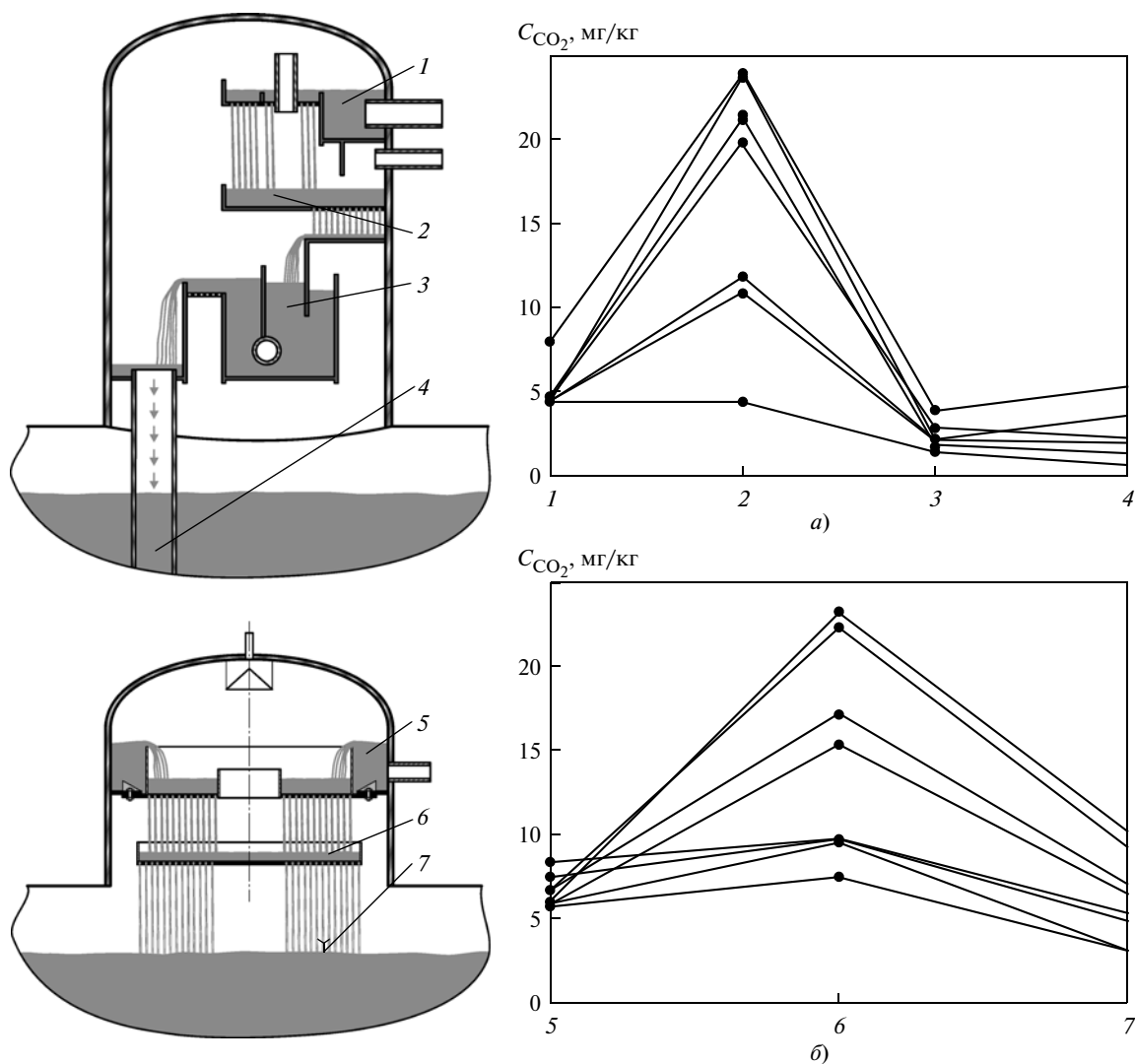


Рис. 1. Изменение массовой концентрации свободного диоксида углерода в элементах деаэрационных колонок деаэраторов ДА-300м (а) и ДСА-300 (б) в условиях опытов. 1–7 – точки отбора проб воды

параметров). Видно, что верхние струйные отсеки функционируют преимущественно как абсорберы, а содержание свободного диоксида углерода в воде за деаэрационной колонкой существенно отличается от его содержания в исходной воде. Имеются опубликованные данные испытаний атмосферных деаэрационных колонок [1, 2], они аналогичны полученным в настоящей работе результатам. При этом для объяснения подобной ситуации выдвигалась гипотеза о механическом захвате диоксида углерода из паровой фазы сильно турбулизированным потоком воды, поскольку, по мнению авторов [1, 2], равновесная массовая концентрация растворенного CO_2 в воде, как и кислорода, существенно меньше фактической массовой концентра-

ции в любой части колонки, т. е. абсорбция газов невозможна.

Такое объяснение представляется неполным: если бы причина состояла только в наличии дисперсного поглощения диоксида углерода водой в струйных отсеках, то аналогичный эффект должен был бы наблюдаться и для кислорода, однако он не отмечается. Это может быть обусловлено лишь отличием статических (равновесных) условий обратимых процессов абсорбции и десорбции газов, которые характеризуются соотношением равновесного и фактического содержания газа в воде.

Проведенные экспериментальные исследования деаэраторов ДСА-300 и ДА-300м позволили рассчитать равновесные массовые концентрации кислорода и диоксида углерода в воде в различ-

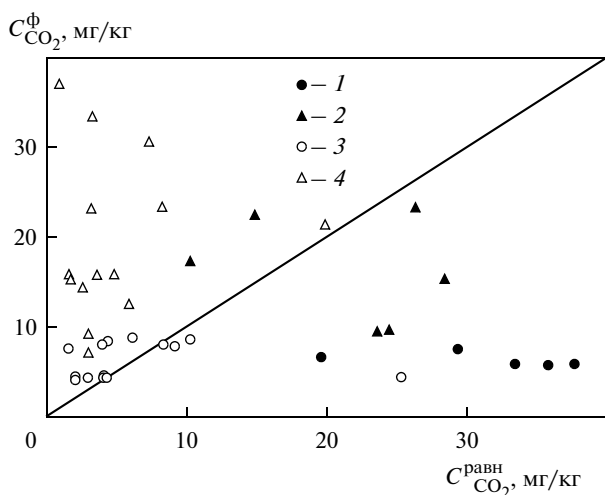


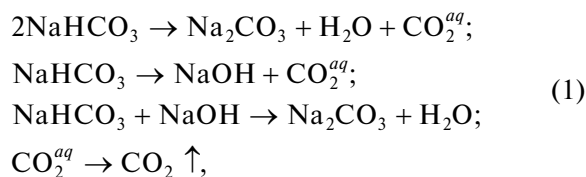
Рис. 2. Сравнение фактических $C_{CO_2}^Ф$ и равновесных $C_{CO_2}^{равн}$ концентраций свободного диоксида углерода в верхних струйных отсеках деаэраторов ДСА-300 (1, 2) и ДА-300м (3, 4). Части отсека: 1, 3 — верхняя; 2, 4 — нижняя; сплошная линия соответствует равновесным условиям

ных точках деаэраторов. При этом фактические массовые концентрации газов в паровой фазе по деаэрационным элементам определены по уравнениям материальных балансов воды, пара и газов, а в качестве закона фазового равновесия использован закон Генри. Результаты расчетов для диоксида углерода приведены на рис. 2.

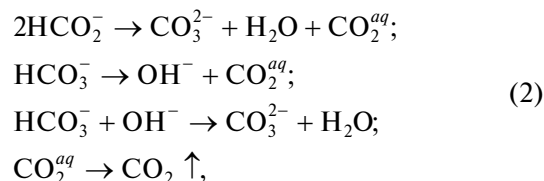
Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что равновесная массовая концентрация свободного диоксида углерода в воде относительно мало (по сравнению с кислородом) отличается от его фактической массовой концентрации (аналогичные концентрации растворенного кислорода отличаются одна от другой в 100 раз и более). Можно ожидать также, что содержащийся в паре диоксид углерода, будучи в сравнении с кислородом менее растворимым в воде газом, должен концентрироваться вблизи границы раздела фаз, что еще больше отклоняет систему от равновесия в зону абсорбции. Таким образом, следует заключить, что система “кислород–вода” в условиях работы верхних струйных отсеков деаэраторов всегда далека от равновесия и находится в зоне десорбции, а система “диоксид углерода–вода”, напротив, близка к равновесным условиям (возможен переход из зоны десорбции в зону абсорбции). При наличии относительно малой разности равновесной и фактической концентраций (движущей силы процесса деаэрации) не следует ожидать интенсивного газообмена растворенного свободного диоксида углерода, не говоря уже о его химически связанных формах. Таким образом, при работе атмосферного деаэратора прак-

тически вся нагрузка по удалению свободного и, особенно, химически связанного диоксида углерода приходится на деаэрационный бак.

При деаэрации Na-катионированной воды можно предполагать следующий механизм необратимого процесса термического разложения гидрокарбонатов:



или в ионной форме:



где CO_2^{aq} — диоксид углерода, растворенный в воде.

Механизм (1), (2) показывает, что свободный диоксид углерода, образующийся в процессе термического разложения гидрокарбонатов, сначала присутствует в воде в растворенной форме, а после пересыщения раствора начинается его дисперсное выделение в виде газовых пузырей.

В соответствии с этим механизмом кинетическое уравнение необратимого химического процесса термического разложения гидрокарбонатов можно записать в виде:

$$\frac{dC^2}{d\tau} = -KC^2, \quad (3)$$

где C — массовая концентрация гидрокарбонатов в воде, мкг-экв/кг; K — константа скорости реакции, кг/(мкг-экв · с); τ — время, с.

Эффективность удаления из воды в деаэраторе химически связанных форм диоксида углерода принято оценивать по значению степени разложения гидрокарбонатов σ , которая может быть рассчитана по значениям щелочности общей $Ш_{общ}$ и по фенолфталеину $Ш_{фф}$ деаэрированной воды:

$$\sigma = \frac{2Ш_{фф}}{Ш_{общ}}. \quad (4)$$

Значение σ для рассматриваемых деаэраторов зависит от длительности пребывания воды в деаэрационном баке T , наличия в этом баке затопленного барботажного устройства и его типа. Чем больше T , тем выше σ . При наличии затопленного барботажного устройства значение σ больше, чем при его отсутствии. Связь между указанными параметрами при этом линейна. При $T = 1$ ч можно ожидать, что для деаэраторов с затопленным барботажным устройством $\sigma = 0.6$, а без него $\sigma = 0.4$ [4].

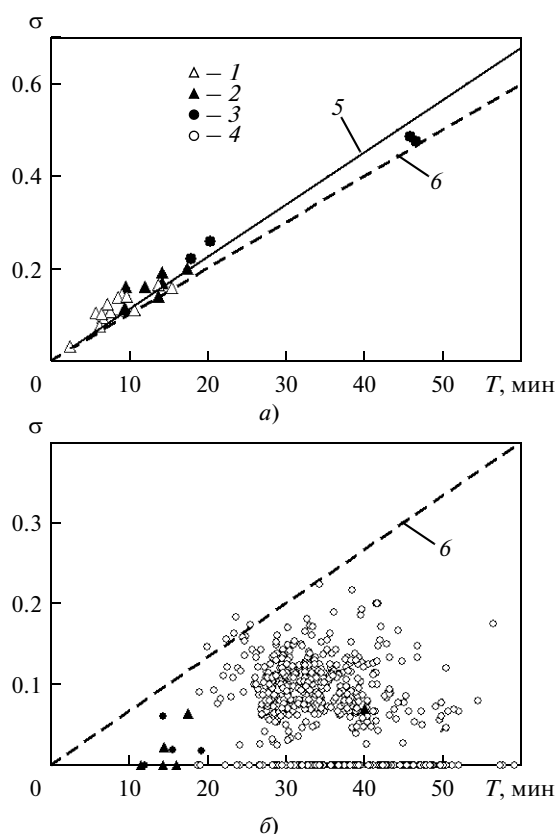


Рис. 3. Экспериментальные значения степени разложения гидрокарбонатов в атмосферных деаэраторах различных конструкций в зависимости от времени пребывания воды в деаэраторе при наличии (а) и отсутствии (б) парового барботажа в водяном объеме деаэраторного бака.

Экспериментальные данные: 1 – ДА-300м; 2 – ДСА-300, два струйных отсека в деаэрационной колонке; 3 – ДСА-300, один струйный отсек в деаэрационной колонке; 4 – ДА-50; 5 – аппроксимация опытных данных (метод наименьших квадратов); 6 – данные [4]

Знание константы K скорости результирующего химического процесса термического разложения гидрокарбонатов и степени разложения σ гидрокарбонатов необходимо для прогнозирования эффективности удаления свободного и химически связанного диоксида углерода в деаэраторе.

Опубликованные данные [4] для деаэраторов с барботажем в водяном объеме деаэраторного бака подтверждаются (рис. 3), а данные для деаэраторов без барботажа отличаются от ранее опубликованных, причем наблюдается существенный разброс экспериментальных значений σ .

Представленные на рис. 1–3 экспериментальные и расчетные данные доказывают, что выходные по пару струйные отсеки атмосферных деаэраторов могут работать в условиях физической абсорбции свободного диоксида углерода водой, что наряду с наличием дисперсного поглощения газов потоком воды обуславливает нестабиль-

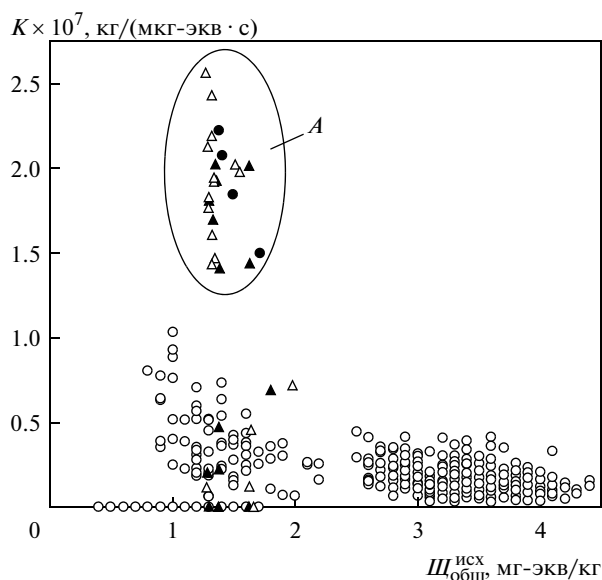


Рис. 4. Экспериментальные значения K для атмосферных деаэраторов различных конструкций в зависимости от $Ш_{\text{общ}}^{\text{исх}}$ исходной воды при наличии (область А) и отсутствии парового барботажа в водяном объеме деаэраторного бака. Обозначения см. рис. 3

ность его содержания в воде за струйными отсеками, а при отсутствии нижестоящей барботажной ступени с приемлемым располагаемым временем пребывания воды в ней – и за деаэратором. Таким образом, использование барьерного парового барботажа в водяном объеме деаэраторного бака позволяет существенно повысить эффективность удаления свободного и, особенно, химически связанного диоксида углерода.

Если предположить, что скорость декарбонизации воды определяется процессом (1), (2), то по полученным экспериментальным данным можно рассчитать значение константы K в уравнении (3). На рис. 4 приведены результаты ее расчета в зависимости от общей щелочности $Ш_{\text{общ}}^{\text{исх}}$ исходной воды. В расчетах учтены как поступление свободного и химически связанного диоксида углерода в деаэратор, так и его отвод с выпаром и деаэрированной водой.

Разброс полученных значений K может быть обусловлен не только точностью количественного химического анализа и измерения влияющих на расходы воды и пара теплотехнических параметров, но и неполнотой принятой ранее гипотезы о механизме процесса термического разложения гидрокарбонатов в деаэраторе [уравнения (1), (2)]. Уточнение этого механизма является предметом дополнительного исследования, которое целесообразно вести методами химической термодинамики с организацией соответствующего

лабораторного эксперимента. При этом кроме вероятных реакций взаимодействия CO_2 с примесями воды следует учитывать гидратацию молекулярного диоксида углерода и диссоциацию образовавшейся угольной кислоты.

Тем не менее, полученные кинетические характеристики процессов термического разложения гидрокарбонатов в деаэраторах при наличии и отсутствии парового барботажа в водяном объеме деаэраторного бака обеспечивают возможность прогнозирования показателей эффективности удаления из воды свободного и химически связанного диоксида углерода.

С учетом результатов анализа равновесных условий абсорбции-десорбции свободного диоксида углерода в деаэрационных колонках и существенной зависимости кинетических характеристик процессов удаления химически связанного диоксида углерода в деаэраторном баке от наличия парового барботажа особое практическое значение приобретает изучение режимных характеристик затопленных барботажных устройств деаэраторных баков. Представленные данные по деаэраторам с паровым барботажем в деаэраторном баке относятся к аппаратам с барботажным устройством в виде одиночного перфорированного коллектора на дне бака длиной около 8 м с расположенными в два ряда отверстиями диаметром 12 мм общим числом 185 шт.

Экспериментальные данные позволяют заключить, что минимально необходимое значение удельного расхода пара на барботаж при использовании такого устройства по условиям обескислороживания и декарбонизации воды составляет соответственно 15 и 20 кг/т; при меньших значениях эффективность деаэрации резко снижается, а при больших заметно повышается эффективность не наблюдается. Важно также, что при удельном расходе пара на барботаж 20 кг/т и более эффективность деаэрации воды в баке практически не зависит от прочих теплогидравлических параметров работы деаэратора, за исключением времени пребывания воды в нем.

Список литературы

1. **Оликер И.И., Пермяков В.А.** Термическая деаэрация воды на тепловых электростанциях. Л.: Энергия, 1971.
2. **Шарапов В.И., Цюра Д.В.** Термические деаэраторы. Ульяновск: УлГТУ, 2003.
3. **Экспериментальные** исследования и моделирование технологических процессов атмосферной струйно-барботажной деаэрации воды / А.В. Мошкарин, В.Н. Виноградов, Г.В. Ледуховский и др. // Теплоэнергетика. 2010. № 8. С. 21–25.
4. **Кострикин Ю.М., Мещерский Н.А., Коровина О.В.** Водоподготовка и водный режим энергообъектов низкого и среднего давления: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1990.