Рис. 2. Зависимость концентрации NO₂ от температуры горения

температурах 500-1000 °С происходит в основном за счет взаимодействия HNO с O₂, а также NO₂ с NO. При более высоких температурах (1000-2000 °С) в образовании NO₂ участвуют реакции (NO+OH=NO₂+H, NO+NO=NO₂+N).

Падение образования оксидов азота (правая ветка графика) объясняется уменьшением количества исходных продуктов, так как расчет ведется при разовом подходе исходного состава продукта (топлива). В реальных процессах исходные продукты поступают непрерывно и образование NO_x будет выходить на прямую (линию насыщения). Максимальное количество NO_x будет определяться принятой температурой.

УДК 662-69:662-983

Жихар Г.И., Закревский В.А.

КАЧЕСТВО ВОДЫ, НАГРЕТОЙ ДЫМОВЫМИ ГАЗАМИ В КОНТАКТНОМ ГАЗОВОМ ЭКОНОМАЙЗЕРЕ

ВВЕДЕНИЕ

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 снижение расхода топлива за счет уменьшения 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 контактом газовом экономайзере. В контактом газовом экономайзере вода непосредственно соприкасается с продуктами сгорания природного газа. Продукты сгорания горючих газов, содержащие сернистые соединения, для контактного нагрева воды не применяются. Продукты сгорания природного газа при полном сгорании состоят из углекислого газа, водяных паров, азота и кислорода, а при наличии химического недожога может быть еще окись углерода, водорода и метан. 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, входящих в состав продуктов сгорания, показал, что хорошо растворяются в воде

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Заслонко И.С., Тереза А.М., Кулиш О.Н., Желдаков Д.Ю. Кинетические аспекты снижения уровня окиси азота в продуктах горения с помощью добавок аммиака (De-NO_x) // Химическая физика. – 1992. - № 11.
2. Бубнов В.П., Бугаенко В.Л., Гришкин В.Л. и др. Модель радиолитического дымовых газов тепловых электростанций // Теплоэнергетика. - 1993. - № 1. - с. 42.

только углекислый газ, а все остальные газы – слабо. Согласно закону Генри, справедливому и для реальных газов, особенно при низких концентрациях растворенных газов и при малой их растворимости, количество растворенного газа пропорционально его парциальному давлению над жидкостью и коэффициенту растворимости, зависящему от температуры жидкости и вида газа.

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

НЕКОТОРЫЕ ПАРАМЕТРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КАЧЕСТВО ВОДЫ

Согласно приведенным в работе [1] кривым, в воде, подогретой дымовыми газами в контактом 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 °С и коэффициенте избытка воздуха 1,5 концентрация углекислого газа составляет 70, а при α=2,0 – 50 мг/л.

Жихар Г.И., докт. техн. наук, проф. Белорусского национального технического университета.

Закревский В.А., аспирант Белорусского национального технического университета.

Беларусь, БНТУ, 220013, г. Минск, пр. Независимости, 65.

Из перечисленных газов продуктов сгорания водород и азот являются инертными. Метан и углекислота действует на человека наркотически, но токсические их концентрации значительно выше тех, которые содержатся в продуктах сгорания. Кислород, содержащийся в продуктах сгорания не вреден, а концентрация NO незначительна. Поэтому основное внимание должно быть уделено содержанию в воде CO. Окись углерода CO является ядовитым газом. В воде окись углерода 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 бытовых и, тем более, технологических нужд не представляет никакой опасности для человека. Например, при использовании воды, нагретой в контактном экономайзере, в душевых кабинках, даже если предположить, что вся растворенная в воде окись углерода полностью выделится при прохождении ее через душевую сетку, расчеты показывают, что концентрация CO в душевой кабине будет значительно меньше предельно допустимой концентрации около 0,03 мг/м³.

Таким образом, нагретая в контактном экономайзере вода является безвредной не только при полном сгорании газа, когда в продуктах сгорания нет CO и CH₄, 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.

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

Эти исследования показали, что химический состав воды практически не меняется, качество ее, 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 можно отнести за счет погрешности анализов. Жесткость и щелочность воды изменяется незначительно. Заметно увеличивается CO₂ в нагретой воде и, как следствие, понижение рН. Если эту воду довести до кипения, то вследствие падения растворимости газа, практически полностью удаляется CO₂, а рН нагретой воды становится примерно равным рН исходной. Таким образом, при дальнейшем нагреве воды после контактного экономайзера в термических деаэраторах возможно полное удаление CO₂ из воды. Контактный экономайзер имеет встроенный декарбонизатор. При полностью открытом воздушном шибере декарбонизатора концентрация в воде CO₂ снижается, повышается рН воды (т.е. снижается коррозионная активность воды), однако при этом несколько повышается концентрация O₂. В целом в контактном экономайзере все же наблюдается заметная деаэрация воды.

Как показали исследования других авторов [2] уже при удельном расходе воздуха 4-5 м³/м³ наблюдается резкое снижение концентрации свободной углекислоты в воде. Так, например, при температуре дегазируемой воды 20-30 °С, насадке высотой 300 мм и при удельном расходе воздуха 5 м³/м³, концентрация свободной углекислоты на выходе из декарбонизатора

составляла 26 мг/л против 100-120 мг/л в воде на входе в декарбонизатор, и при температуре воды 38-45 °С – 14 мг/л против 60-80 мг/л. Дальнейшее увеличение удельного расхода воздуха незначительно снижает концентрацию свободной углекислоты.

Увеличение высоты насадки, т.е. увеличение 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 влечет значительное снижение коэффициента десорбции. И это согласуется с результатами других авторов [2,3].

Увеличение плотности орошения Нw до 6 м³/м²ч влечет за собой резкое повышение коэффициента десорбции. Дальнейшее увеличение плотности орошения мало влияет на коэффициент десорбции, что можно объяснить полным смачиванием насадки [4].

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

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

В воде, нагретой в контактном экономайзере при наличии в ней бикарбонатов в количестве более 2 мг-экв/л и возможном увеличении концентрации CO₂ 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.

Так как Госсанинспекция еще в 1971г. приняла решение об ограничении непосредственного применения нагретой контактным путем воды в газовых контактных установках в банно-прачечных предприятиях и в бытовом горячем водоснабжении, то прямое использование воды, нагретой в контактных экономайзерах, для бытового горячего водоснабжения должно в каждом случае согласовываться с органами местной и республиканской санинспекции.

Для решения этого вопроса можно рекомендовать схему включения контактного экономайзера с промежуточным теплообменником. Это гарантирует получение горячей воды питьевого качества с помощью контактных экономайзеров, но несколько снизит их экономические показатели.

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 CO₂ в процессе контактного нагрева воды продуктами сгорания природного газа приводит к снижению рН 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 рН воды, содержащей свободную углекислоту, 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 составляют растворенные в воде слабая угольная кислота (HCO_3^-). Для буферных растворов характерно малое изменение pH при действии на них кислот и оснований [3]. При наличии в воде более 1 мг-экв/л бикарбонатной щелочности слабая угольная кислота, даже при концентрации десятки миллиграммов на 1л, по данным [3], 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 контактом экономайзере, показали, что содержание кислорода в нагретой воде несколько уменьшается по сравнению с исходной. Таким образом, нет причин для увеличения скорости кислородной коррозии.

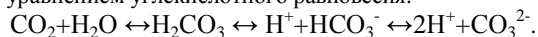
Вопрос о влиянии pH на коррозию сводится к определению скорости протекания реакции $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ при различной концентрации ионов водорода. Понижение pH среды увеличивает вероятность коррозии, так как сдвигает равновесие вправо. Скорость коррозии 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 свойства буферных растворов проявляются только в том случае, когда концентрация добавленной кислоты или щелочи не превышает половины концентрации соли или слабой кислоты, образующих 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 снижая величину pH воды, нагретой в контактом экономайзере.

Углекислота в воде находится в свободном состоянии в виде углекислого газа CO_2 , бикарбонат-ионов HCO_3^- и карбонат-ионов CO_3^{2-} , соотношение между которыми зависит от концентрации водородных ионов pH.

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 pH>7 слабощелочными. Например, вода городского водопровода имеет pH от 6,8 до 7,2. На величину pH нагреваемой воды может оказывать влияние свободная уголекислота, 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 уголекислота, 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 уголекислотой 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.

При увеличении в воде концентрации бикарбонатов количество необходимой равновесной угольной кислоты соответственно растет, а вероятность образования избыточной агрессивной кислоты уменьшается. Таким образом, наличие агрессивной уголекислоты более вероятно для мягких, чем для жестких вод. Соотношение между содержанием в воде бикарбонатов и свободной угольной кислоты характеризует коррозионные свойства воды.

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 количества 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.

Действия 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.

На контактом экономайзере котла ГМ-50-14 Жодинской ТЭЦ были установлены пластинчатые индикаторы коррозии. Данные индикаторы представляют собой пластины из стали ст.3 размером 100x50x3 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 снятия их были определены показатели коррозии по массе:

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

и глубине:

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

где P_1 и P_2 – масса индикаторов до установки и при ревизии (после удаления коррозионного слоя), г;

F – корродирующая площадь поверхности индикатора, м²;
 τ – часы работы индикатора;
 γ – плотность металла, г/см³.

Согласно ГОСТ 5272-50, оценка стойкости металлов делается по глубинному показателю и определяется по десятибалльной шкале [5]. Результаты исследования коррозии в контактном газовом экономайзере представлены в таблице 1.

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

Таблица 1.

Место установки индикатора	K_2 , 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.

При использовании контактных экономайзеров, имеющих значительную поверхность вследствие загрузки слоя кольцами Рашига, можно их рассматривать как двухфункциональный агрегат, т.е. одновременно и как установку для очистки газов от содержащихся в них оксидов азота и как контактный теплообменник.

Находящийся в продуктах сгорания в небольших количествах диоксид азота вступает в реакцию с водой с образованием стехиометрической смеси азотной и азотистой кислот. Предел растворимости HNO₃ в воде – 0,183 г/л, а предельно возможное содержание в случае, если прореагирует вся масса NO₂ – 0,110 г/л.

Диоксид азота, имеющий в 7,06 раза большую токсичность, чем монооксид (ПДК_{NO2}=0,6 мг/м³; ПДК_{NO}=0,085 мг/м³), полностью растворим в воде. Растворимость монооксида азота составляет 7,38 мл/100г при 0°С и уменьшается с повышением температуры [6]. При 20 и 100°С она составляет 4,71 и 2,6 мл на 100г.

Эффективность контактного экономайзера в качестве очистного аппарата от оксидов азота будет тем выше, чем большая доля диоксида азота будет 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 $Hл/V_T$ ($Hл$ – площадь лучевоспринимающей поверхности, V_T – объем топки), коэффициента избытка воздуха α и теплонпряжения топочного объема и может быть выражена следующей зависимостью:

$$[NO_2]=f(Hл/V_T, \alpha, q)$$

В контактном экономайзере происходит вымывание NO₂ водой по реакции $3NO_2+H_2O \rightleftharpoons 2HNO_3+NO$. Образовавшийся монооксид азота NO доокисляется в диоксид азота NO₂ кислородом воздуха еще в жидкости или на границе раздела фаз по реакции $2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2$. Затем NO₂ 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 рН 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.

Исследования показали, что содержание оксидов азота в газах до контактного экономайзера при увеличении нагрузки котла с 25 до 50 т/ч изменяется с 162 мг/м³ до 181 мг/м³, а в газах после контактного экономайзера соответственно возрастает с 101 мг/м³ 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 NO₂⁻ в воде после контактного экономайзера увеличивается по сравнению с содержанием их в сырой воде с 0,13 мг/л до экономайзера до 0,32 мг/л для воды после контактного экономайзера. Аналогично изменяется и содержание нитратов NO₃⁻ (мг/л) 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.

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;
- возможное увеличение концентрации CO₂ в воде при наличии в ней бикарбонатов в количестве более 2 мг-экв/л не приводит к заметному усилению коррозии металла. Поэтому можно считать, что коррозионная активность воды, нагретой в контактном газовом экономайзере, не больше, чем воды, нагретой в бойлерах;
- горячая вода, нагретая в контактных экономайзерах, по санитарно-гигиеническим и химическим свойствам соответствует требованиям, предъявляемым к ней на промышленных предприятиях. Вода может быть использована для систем горячего водоснабжения, а также для подпитки тепловых сетей и в качестве питательной воды для котлов;
- контактный экономайзер позволяет осуществлять достаточно эффективную очистку продуктов сгорания газа от оксидов азота. Если рассматривать экономическую эффективность метода в случае использования получаемой в контактном экономайзере теплоты, то стоимость снижения выхода оксидов азота с дымовыми газами будет значительно ниже, чем при использовании других методов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Аронов И.З. Контактные газовые экономайзеры. – Киев. Техника, 1964. – 172 с.
2. Солодовникова Е.Н., Тарасова С.Ф. Исследование процесса декарбонизации воды воздухом в слое насадки из колец Рашига. //Санитарная техника. Вып.9. 1970. – С. 84-90.
3. Шкроб М.Е., Вихрев М.С. Водоподготовка. – М.: Энергия, 1966. – 416с.
4. Гильденблат И.А., Гурова П.В. Влияние распределения орошения в насадных абсорберах на эффективность массопередачи в жидком газе. //Химическая промышленность. 1968, №3. – с.43-48.
5. Мамет А.П. Коррозия теплосилового оборудования электростанций. – М.-Л.: Госэнергоиздат. 1952. – 206 с.
6. Вредные вещества в промышленности / Под ред. Н.В. Лазарева – Л.: Химия. 1977. – 608с.