

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Г. ФЕСЕНКО

**ВСПЕНИВАЕМОСТЬ КИПЯЩИХ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ПРЕОБЛАДАЮЩИХ В КОТЛОВОЙ ВОДЕ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 30 III 1950)

Вспенивание котловых вод в паросиловых установках наносит большой вред народному хозяйству. Уже небольшое пенообразование снижает производительность парового котла, что ведет к перерасходу топлива. Большее его развитие вызывает унос солей и коррозию механизмов. Дальнейшее развитие пенообразования ведет к пенистому перебросу, носящему нередко аварийный характер.

Вспениваемость кипящих водных растворов, не содержащих поверхностно-активных пенообразователей, объяснена С. А. Дуровым ⁽¹⁾ взаимодействием находящихся в растворе электролитов и неорганических коллоидов.

Такое объяснение находится в соответствии с исследованиями П. А. Ребиндера с сотрудниками по изучению стабилизирующего действия коллоидов на пленки, образуемые растворами электролитов ^(2, 3).

В условиях работы парового котла коллоидами, стабилизирующими пену, могут являться постоянно присутствующие продукты коррозии железных стенок ⁽⁴⁾. Роль продуктов коррозии была установлена кипячением в железной колбе растворов отдельных электролитов, преобладающих в воде паровых котлов: NaCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 и NaOH , а также растворов двухкомпонентных смесей $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ ⁽⁵⁾. Нами были изучены остальные 5 двухкомпонентных смесей из 6 возможных ⁽⁶⁾.

В данной работе нами изучена вспениваемость кипящих растворов трехкомпонентных смесей $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$.

Вспениваемость изучалась методом пенистого переброса ⁽⁷⁾; интенсивность пенообразования Π измеряется количеством миллилитров жидкости, переброшенной с пеной при резком понижении давления над кипящим раствором. Кипячение производили в железной колбе из мягкого котельного железа со сварными швами. Все примененные электролиты, а также вода были чистыми, не содержащими коллоидных примесей, что контролировалось по отсутствию пенообразования при кипячении растворов в стеклянной колбе.

По результатам опытов были построены треугольные диаграммы для различных суммарных концентраций, графически объединенные на рис. 1 и 2 в виде пространственных диаграмм. Основание призмы было принято за нулевую концентрацию электролитов, т. е. за чистую воду. На боковых ребрах отложены суммарные концентрации растворов изученных смесей электролитов 20, 40, 60, 80, 100 и 120 мг-экв/л. Углы треугольных диаграмм для различных суммарных концентраций совмещены с соответствующими точками боковых ребер призмы. Треугольные

диаграммы содержат 8 различных изофрод — кривых одинаковой вспениваемости с величинами P , равными 50, 100, 150 и т. д. до 400 мл. Заключенные между изофрами 9 полей имеют различную окраску. Поле с $P < 50$ мл — белое, с $P > 400$ мл — черное, остальные поля — с $P < 100, < 150, < 200, < 250, < 300, < 350, < 400$ мл имеют различную штриховку. Треугольные диаграммы для 20 мг-экв/л не содержат изофрод, так как вспениваемость этих растворов не превышает 50 мл, поэтому величины P показаны цифрами.

Из диаграмм для растворов трехкомпонентных смесей $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$ (рис. 1) следует, что вспениваемость при 20 мг-экв/л

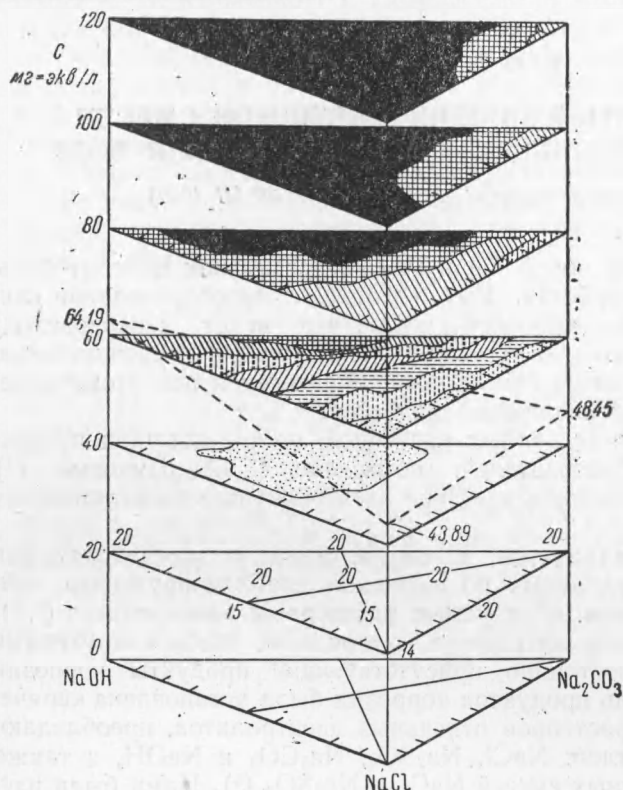


Рис. 1. Зависимость вспениваемости от состава и суммарной концентрации растворов смесей $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$

незначительна, величины P в зависимости от состава раствора имеют значения от 14 до 20 мл. При концентрации 40 мг-экв/л появляется область повышенной вспениваемости, совмещающаяся со средней частью двойной системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$; в этой области заключены величины пенистого переброса между 50 и 100 мл. При концентрации 60 мг-экв/л диаграмма содержит 7 полей, соответствующих величинам $P < 100, < 150, < 200, < 250, < 300, < 350$ и < 400 мл; поля повышенной вспениваемости расположены в области повышенного содержания NaOH и Na_2CO_3 в растворе. При 80 мг-экв/л на диаграмме имеется поле с максимальной величиной пенистого переброса ($P > 400$ мл) и

3 поля со значением $P > 350, > 300$ и > 250 мл. Диаграммы для суммарной концентрации 100 и 120 мг-экв/л сходны по форме.

Растворы смесей $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$ (рис. 2) концентрацией 20 мг-экв/л, так же как и растворы $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$ той же концентрации, обладают незначительной вспениваемостью. При концентрации 40 мг-экв/л диаграмма содержит 3 различных поля со значениями $P < 50, < 100, < 150$ мл, причем вспениваемость наибольшая в центре диаграммы, а также для смеси NaOH и Na_2SO_4 при повышенном содержании Na_2SO_4 .

При 60 мг-экв/л диаграмма содержит 6 полей; вместо имевшихся на предыдущей диаграмме появились поля со значениями $P < 200, < 250, < 300, < 350, < 400$ и > 400 мл. Диаграмма для 80 мг-экв/л содержит 4, а диаграмма для 100 и 120 мг-экв/л по 3 поля, отличающихся величинами P .

Сравнение двух пространственных диаграмм в наиболее важном для эксплуатации паровых котлов интервале суммарных концентраций от 20

до 80 мг-экв/л приводит к выводу, что при отдельных суммарных концентрациях максимальная вспениваемость наблюдается: для тройных смесей $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$ при повышенном содержании в растворах Na_2CO_3 и особенно NaOH ; для смесей $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$ — в случае повышенного содержания NaOH и, особенно, Na_2SO_4 .

Единственная работа, посвященная вспениваемости кипящих растворов трехкомпонентной смеси $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$, была выполнена Лифом с сотрудниками (*). Ими были изучены растворы смесей с общей концентрацией 150 гран на галлон воды, что в пересчете

для однокомпонентных растворов составляет

36,16 мг-экв/л Na_2SO_4 ,
64,19 мг-экв/л NaOH и
48,45 мг-экв/л Na_2CO_3 .

Как видно из рис. 2, такие смеси являются частным случаем изученной системы и могут быть изображены как косое сечение пространственной диаграммы, обозначенное пунктиром. Следует отметить, что трехкомпонентные смеси $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$ Лифом не изучались, так как им было установлено, что растворы NaCl концентрацией 150 гран на галлон вспениванием не обладают. Для проверки мы нанесли пунктиром на рис. 1 треугольник, соответствующий этим смесям. Действительно, из диаграммы следует, что растворы одного хлористого натрия этой концентрации обнаруживают весьма незначительное вспенивание ($P < 50$ мл).

Смеси же NaCl , содержащие NaOH и Na_2CO_3 , обладают вспениванием, причем интенсивность его возрастает по мере увеличения содержания Na_2CO_3 и особенно NaOH .

Изображенные пространственные диаграммы зависимости P от относительного состава и суммарной концентрации растворов изученных электролитов позволяют определить величину пенистого переброса любой смеси электролитов с общей концентрацией от 20 до 120 мг-экв/л. Для смесей, находящихся по суммарной концентрации между изученными смесями, вспениваемость может быть найдена интерполяцией.

Найденная закономерность не может быть прямо применена для оценки вспениваемости воды того же состава в паровом котле вследствие многообразия причин, обуславливающих ее проявление. Такими причинами являются конструктивные особенности парового котла и особенности режима его работы.

Однако, так как вспениваемость растворов определяется их составом и концентрацией, а ее проявление — конструкцией парового котла и режимом его работы, то, установив интенсивность пенообразования в той

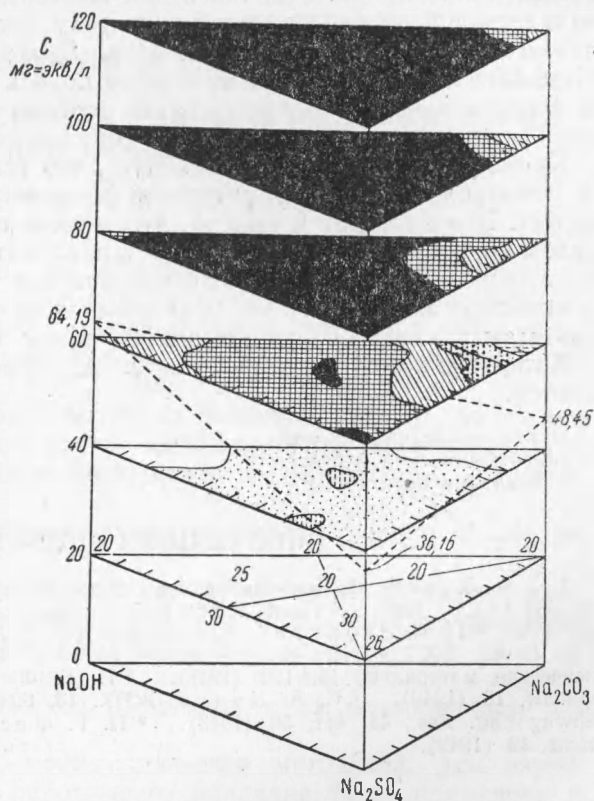


Рис. 2. Зависимость вспениваемости от состава и суммарной концентрации растворов смесей $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$

или иной промышленной установке при нескольких концентрациях, соответствующих различным полям наших диаграмм, мы получим возможность давать прогнозы вспениваемости вод при изменении состава растворенных электролитов, находя фигуративную точку для данного состава на соответственно перестроенных диаграммах. Такая связь нами была осуществлена (⁹) для котлов низкого давления пара (до 15 атм.) и небольшой паропроизводительностью (до 30 кг пара с 1 м² в час).

Возможность прогноза имеет большое значение как для стационарных котлов (например электростанции) в связи с сезонными колебаниями состава питательных вод, так и для железнодорожного транспорта, где питание водой паровозов по их маршруту (тяговому плечу) происходит водами часто разнообразного состава. Диаграммы дадут возможность устанавливать кратность испарения котловых вод. Они могут быть также использованы для искусственного подбора смесей электролитов в котловой воде с целью достижения минимального пенообразования.

Кроме того, из диаграммы следует, что вспенивающее действие смесей электролитов правилу смешения (принципу аддитивности) не удовлетворяет. Это приводит к выводу, что момент продувки котлов, как меру борьбы со вспениванием, следует устанавливать не по содержанию иона хлора, как это принято на железнодорожном транспорте, и не по общему солесодержанию, как это практикуется на электростанциях, а по результатам анализа вод на содержание в них Cl' , SO_4'' , CO_3'' и OH' .

Автор приносит благодарность С. А. Дурову, руководившему этой работой.

Научно-исследовательский
гидрохимический институт
Академии наук СССР

Поступило
12 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. А. Дуров, Физико-химические основы пенистого переброса котловой воды, изд. АН СССР, 1948. ² П. А. Ребиндер, Предисловие к монографии С. А. Дурова (¹). ³ П. А. Ребиндер, Коллоидн. журн., 8, № 3, 157 (1946). ⁴ С. А. Дуров, Бюлл. ВХО им. Д. И. Менделеева, № 10 (1940). ⁵ С. А. Дуров, Гидрохимические материалы, 13, 120 (1947). ⁶ Н. Г. Фесенко, Гидрохимические материалы, 18 (1949). ⁷ С. А. Дуров, ЖПХ, 13, 693 (1940). ⁸ W. B. Leaf, Am. Railway Eng. Ass., 45, 441, 58 (1943). ⁹ Н. Г. Фесенко, Гидрохимические материалы, 19 (1949).