Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР М. А. СТЫРИКОВИЧ, И. Х. ХАЙБУЛЛИН
и Д. Г. ЦХВИРАШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СОЛЕЙ В ВОДЯНОМ ПАРЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Переход к сверхвысоким параметрам пара ($P = 170$—200 атм., $t = 580$—$600°$) резко меняет как условия работы теплового оборудования, так и свойства самого рабочего тела. Строго говоря, при таких давлениях, т. е. в околокритической области, водяной пар не только резко отличается от обычных газов, но начинает приобретать в некоторой степени свойства, присущие в обычных условиях жидкости. В частности, сжатый водяной пар приобретает способность растворять различные вещества, практически не летучие даже при значительно более высоких температурах. Поэтому при высоких и сверхвысоких параметрах величина и характер загрязнения пара солями, как и отложений их в паровом тракте котла и турбины, в значительной степени определяются закономерностями растворимости веществ в водяном паре высокого давления.

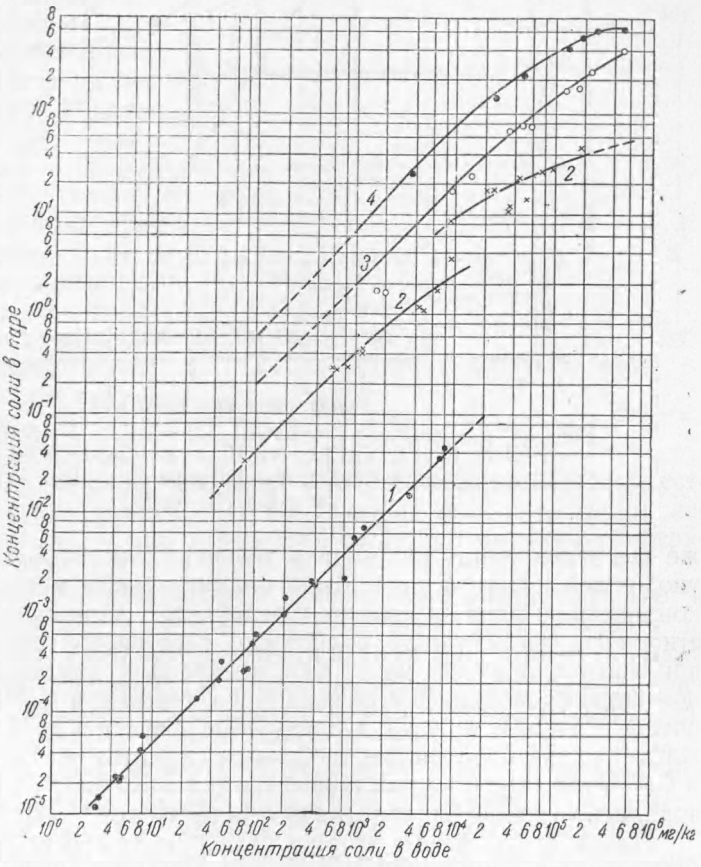


Рис. 1. *1* — Na_2SO_4, $P = 180$ атм.; *2* — $CaCl_2$, $P = 180$ атм.; *3* — NaCl, $P = 180$ атм.; *4* — NaCl, $P = 200$ атм.

Кроме большого практического значения, исследование растворимости веществ в паре интересно и с точки зрения изучения физико-химических свойств самого водяного пара.

Тем не менее растворимость солей в водяном паре исследована слабо, только по NaCl имеются сравнительно надежные данные, а по другим солям натрия (Na_2SO_4, Na_3PO_4 и NaOH) данные имеют лишь качествен-

ный характер, не дающий возможности надежно определить даже порядок величин ([1-7]). Растворимость в водяном паре других солей до последнего времени вообще не изучалась.

Экспериментальная часть работы проводилась на стенде высокого давления ($P = 200$ атм.). Установка состоит из парогенератора, пароперегревателя, барботера и реактора. В барботере происходил контакт насыщенного водяного пара с кипящим водным раствором соли при барбота-

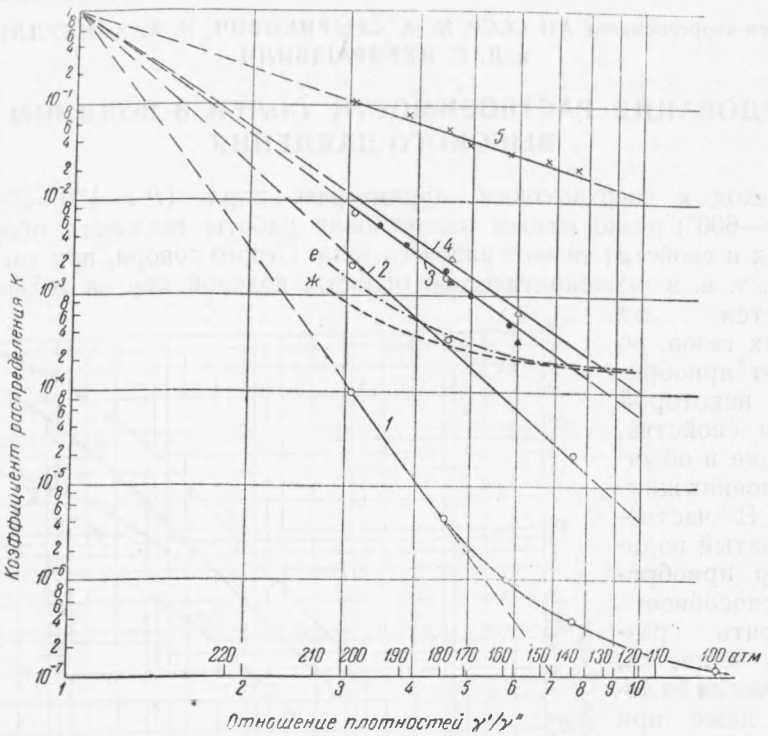


Рис. 2. *1* — Na_2SO_4; *2* — $CaCl_2$; *3* — NaCl; *4* — NaOH; *5* — SiO_2. *а* — ЭНИН (NaCl, $CaCl_2$, Na_2SO_4); *б* — МЭИ (NaCl); *в* — ЦКТИ (SiO_2); *г* — Штрауб (NaCl); *д* — Штрауб (NaOH); *е* — МЭИ, Na_2SO_4; *ж* — ЦКТИ, Na_2SO_4

же его через толщу раствора в условиях, по возможности исключающих унос солей с влагой пара. Были приняты также меры, предотвращающие конденсацию пара на стенках или перегрев последних. В реакторе же достигалось динамическое равновесие перегретого пара с твердой солью при прохождении его через слой кристаллов. Исследования на насыщенном паре проводились с солями NaCl, Na_2SO_4 и $CaCl_2$, с перегретым паром — с Na_2SO_4 и NaCl. Определение NaCl и $CaCl_2$ в области больших концентраций проводилось объемным анализом на Cl^-. Определение NaCl и $CaCl_2$ в области малых концентраций и Na_2SO_4 во всех случаях производилось методом радиоактивных индикаторов* ([8]).

Опыты с сульфатом натрия охватили диапазон давлений от 100 до 200 атм. и широкую область концентраций соли в котловой воде. Обнаружена практически линейная зависимость концентрации Na_2SO_4 в насыщенном паре высокого давления от концентрации ее в котловой воде при изменении последней на 4 порядка (см. рис. 1). Соответственно, коэффициент выноса при данном давлении есть величина постоянная и сильно возрастает с давлением (см. рис. 2); при 180 атм. коэффициент выноса оказался равным $4{,}5 \cdot 10^{-4}$% (а не 0,015—0,03%, как полагали до настоящего исследования).

* Были использованы изотопы S^{35}, Ca^{45} и Na^{24}.

Сопоставление результатов опытов, полученных с насыщенными растворами сульфата натрия при сверхвысоких давлениях ($P > 160$ атм.), с данными, полученными в опытах с перегретым паром при температуре, близкой к температуре насыщения, когда водяной пар контактировал с твердой солью, показывает, что концентрация сульфата натрия в паре в обоих случаях одного порядка. Исключением является давление 200 атм., где концентрация Na_2SO_4 в слабо перегретом паре получилась значительно меньше, чем растворимость ее в насыщенном паре, что объясняется, повидимому, резким снижением плотности пара с ростом температуры вблизи линии насыщения при данном давлении.

Растворимость хлористого кальция в насыщенном паре значительно выше растворимости сульфата натрия. В частности, при 180 атм. коэффициент распределения $CaCl_2$ равен 0,038% (рис. 2), т. е. в 85 раз выше, чем у Na_2SO_4. Зависимость концентрации этой соли в паре от содержания соли в котловой воде имеет линейный характер вплоть до концентрации $CaCl_2$ в воде 10—20 г/кг. При бо́льших концентрациях коэффициент распределения начинает убывать (рис. 1).

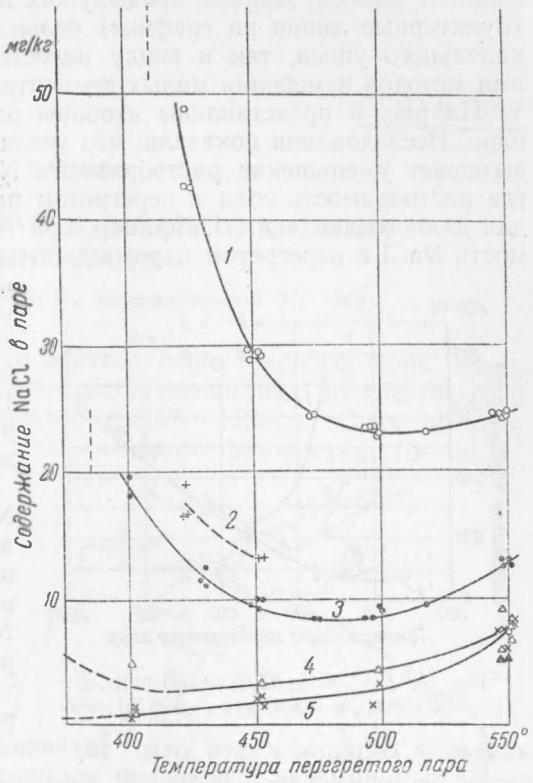


Рис. 3. *1* —180 атм., *2* —152 атм., *3* — 140 атм., *4* — 100 атм., *5* — 30 атм.

Сопоставление данных по выносу Ca^{++} и Cl^- из водных растворов $CaCl_2$ показывает преимущественный вынос последнего (примерно в 2,5 раза) за счет повышенной летучести HCl, образующейся при гидролизе $CaCl_2$ при высоких температурах.

Растворимость NaCl в насыщенном паре исследовалась при 180 и 200 атм. в области больших концентраций котловой воды — вплоть до насыщенного раствора. Опыты подтвердили хорошую растворимость NaCl в паре высокого давления, а также снижение коэффициента распределения данной соли при значительных концентрациях. Степень снижения этого коэффициента с ростом давления увеличивается, а область постоянного значения коэффициента уменьшается (рис. 1). В этой последней области коэффициент выноса возрастает с давлением.

Характер влияния давления на коэффициент распределения K показан на рис. 2. На график нанесены результаты настоящего исследования по Na_2SO_4, $CaCl_2$ и NaCl и данные других исследователей по NaCl, NaOH, Na_2SO_4 и SiO_2. В результате получено семейство прямолинейных лучей, стремящихся к критической точке, удовлетворяющих зависимости вида $K = (\gamma'/\gamma'')^{-n}$, где γ' и γ'' — плотности фаз, n — постоянная для данного вещества: $n_{NaOH} = 4{,}0$; $n_{NaCl} = 4{,}4$; $n_{CaCl_2} = 5{,}5$; $n_{Na_2SO_4} = 8{,}4$ и $n_{SiO_2} = 1{,}9$.

Предложенная зависимость, как правило, удовлетворяет экспериментальным данным по веществам хорошо растворимым в водяном паре (NaCl, NaOH, $CaCl_2$ и SiO_2) во всем исследованном диапазоне. Для сла-

бо растворимой соли Na_2SO_4 в области давлений меньше 160 атм. наблюдается закономерное отклонение коэффициента выноса в сторону завышения его (рис. 2). Причиной этого, повидимому, является то, что здесь начинает сказываться капельный унос, который и завышает общий коэффициент выноса. Данные предыдущих исследований по выносу Na_2SO_4 (пунктирные линии на графике) сильно завышены, видимо, как за счет капельного уноса, так и ввиду недостаточной точности применявшихся ими методов измерения малых концентраций сульфата натрия.

На рис. 3 представлены изобары растворимости NaCl в перегретом паре. Исследования показали, что увеличение температуры пара вначале вызывает уменьшение растворимости NaCl до определенного значения, где растворимость соли в перегретом паре имеет наименьшую величину для данного давления. Например, при $P = 180$ атм. и $t = 500°$ растворимость NaCl в перегретом паре падает до 23 мг/кг. Дальнейшее возрастание температуры вызывает уже увеличение растворимости. Картина при 140 атм. аналогична. При более низких давлениях (30—100 атм.) температуру минимума растворимости не удалось обнаружить с достаточной точностью.

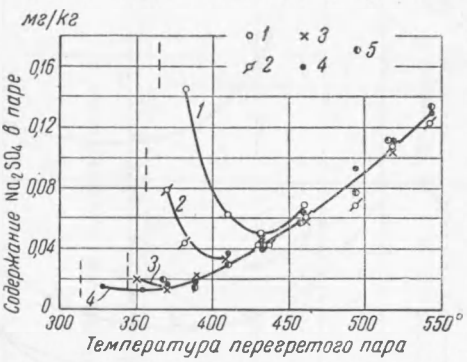


Рис. 4. *1* — 200 атм., *2* — 180 атм., *3* — 140 атм., *4* — 100 атм., *5* — 30 атм.

Величина растворимости Na_2SO_4 в перегретом паре, как и в насыщенном водяном паре, очень мала (0,01—0,1 мг/кг) и во много раз меньше растворимости NaCl. Однако характер изобар растворимости Na_2SO_4 в перегретом паре аналогичен NaCl (см. рис. 4), хотя по своим физико-химическим свойствам эти соли различны и их температурный коэффициент расторимости в воде при высоких температурах имеют различный знак.

Можно утверждать, что растворимость твердых веществ в перегретом водяном паре при постоянном давлении в области слабого перегрева имеет отрицательный коэффициент растворимости, затем достигает минимума растворимости и, наконец, в области относительно высокого перегрева имеет положительный коэффициент растворимости.

Замечательно то, что характер растворимости исследованных (твердых) веществ в перегретом паре качественно аналогичен характеру изменения основных свойств перегретого пара — плотности, вязкости, теплоемкости и теплопроводности. Это положение приводит к выводу, что характер зависимости растворимости солей в перегретом водяном паре от температуры и давления в основном зависит от свойств самого пара, в первую очередь от его плотности, а свойства соли сказываются, главным образом, на абсолютном значении растворимости.

Энергетический институт им. Г. М. Кржижановского
Академии наук СССР

Поступило
28 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] К. Я. Катковская, Тр. Моск. энергетич. инст. им. В. М. Молотова, в. 11 (1953). [2] С. М. Бродерзон и др., Котлотурбостроение, № 2 (1951). [3] В. Г. Тронев, А. Н. Григорович, Сборн. Внутрикотловые физико-химические процессы и водный режим котлов высокого давления. М., 1951. [4] F. G. Straub, Univ. of Illinois Bull., 43, № 59 (1946). [5] F. Spilner, Die chem., Fabr., № 22, 405 (1940). [6] A. Ölander, H. Liander, Acta chem. Scandinavica, № 9, 1437 (1950). [7] Н. Г. Пацуков, Ф. Г. Прохоров, Сборн. Внедрение пара высоких параметров в энергетику СССР, 1941. [8] М. А. Стырикович, Я. Г. Винокур, ДАН, 90, № 2 (1953).