

Пути снижения материалоемкости и повышения надежности абсорбционных бромистолитиевых преобразователей теплоты

К.т.н. Цимбалист А.О., д.т.н. Бараненко А.В., Волкова О.В.

Абсорбционные бромистолитиевые преобразователи теплоты (АБПТ) по ряду показателей относятся к эффективному, экологически безопасному, энергосберегающему оборудованию. Рабочий раствор в АБПТ является многокомпонентной системой, состоящей из бромида лития, воды, ингибиторов коррозии и поверхностно-активных веществ (ПАВ). Эффективность, стабильность и совместимость ингибиторов коррозии и ПАВ в значительной степени определяют срок службы и эксплуатационную надежность АБПТ. На основании анализа коррозионного процесса в аппаратах АБПТ определены основные направления снижения материалоемкости и повышения эксплуатационной надежности отечественных агрегатов.

Ключевые слова: абсорбционные бромистолитиевые преобразователи теплоты, коррозия, ингибиторы, поверхностно-активные вещества.

Решение проблем, связанных с рациональным использованием топливно-энергетических ресурсов и охраной окружающей среды, приводит к необходимости создания эффективного, экологически безопасного, энергосберегающего оборудования. К такому оборудованию по ряду показателей относятся абсорбционные бромистолитиевые преобразователи теплоты (АБПТ).

АБПТ могут производить холод, холод и тепло одновременно, а также трансформировать теплоту с высокотемпературного уровня на низкотемпературный (понижающие АБПТ) или с низкотемпературного уровня на более высокий (повышающие АБПТ). Основными производителями АБПТ являются Япония, США, Китай и Корея.

Большинство АБПТ предназначено для охлаждения воды, используемой в комфортном и технологическом кондиционировании. В последние годы увеличен выпуск АБПТ с топкой на газовом или жидком топливе, которые могут работать в летнее время в режиме холодильной машины, а в холодное время года – в режиме водогрейного котла. Освоен выпуск АБПТ, работающих в режиме теплового насоса для систем отопления и горячего водоснабжения.

В России с 2000 г начал выпуск АБПТ нового поколения конструкции ООО ОКБ «Теплосибмаш» (г. Новосибирск), созданных при научной поддержке Института теплофизики СО РАН и СПбГУНиПТ [5]. По качеству, основным параметрам и надежности российские машины не уступают агрегатам зарубежного производства. Классификация отечественных АБПТ представлена на рис.1.

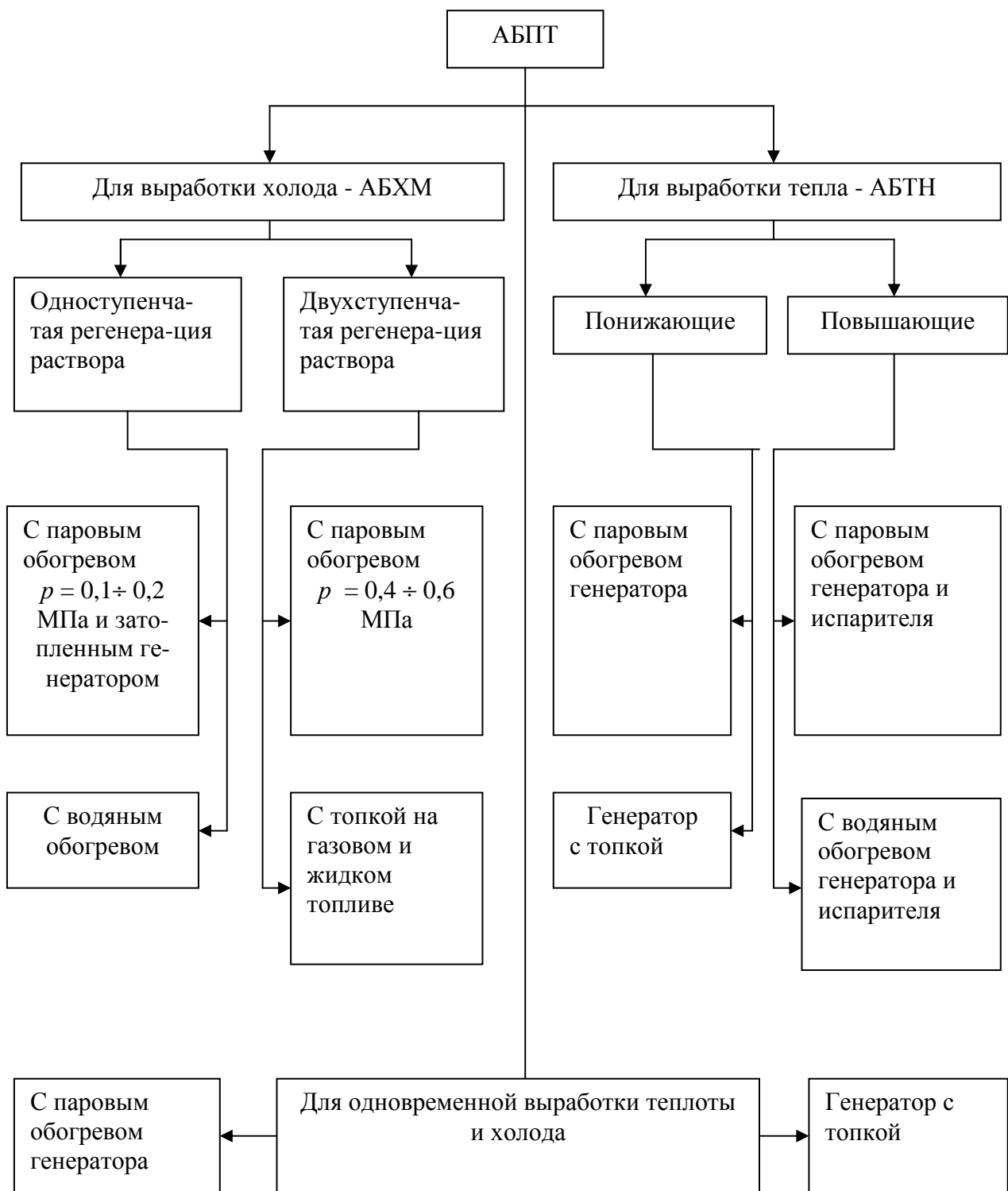


Рис.1. Классификация АБПТ отечественного производства

Рабочий раствор в АБПТ является многокомпонентной системой, состоящей из бромида лития, воды, ингибиторов коррозии и поверхностно-активных веществ (ПАВ). Как правило, в данных агрегатах используют сложные ингибиторные композиции, состоящие из неорганических и органических веществ. Эффективность, стабильность и совместимость ингибиторов коррозии и ПАВ в течение длительного периода эксплуатации

агрегатов при различных температурных условиях в конечном итоге определяют срок службы и эксплуатационную надежность АБПТ.

Поверхностно-активные вещества добавляют в рабочий раствор для интенсификации процесса теплопереноса в абсорбере и конденсаторе. Это позволяет повысить холодопроизводительность агрегатов и уменьшить их металлоемкость на 20÷25 % при минимальных затратах.

Наличие ПАВ в растворе при пленочной абсорбции пара хладагента вызывает возникновение гидродинамической неустойчивости межфазной поверхности, приводящей к увеличению поверхности контакта фаз, скорости обновления поверхности, скорости движения пленки абсорбента и уменьшению ее толщины [2].

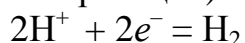
В конденсаторе адсорбция ПАВ на теплообменной поверхности обеспечивает ее гидрофобность (несмачиваемость), что приводит к переходу от пленочной к капельной форме конденсации водяного пара. При этом коэффициент теплопередачи в конденсаторе АБПТ увеличивается на 20-30 % [5].

Из большого количества предложенных ПАВ в АБПТ зарубежных фирм практическое применение нашли изооктанол и 2-этил-1гексанол [15]. В серийных отечественных агрегатах первого поколения ПАВ не использовали.

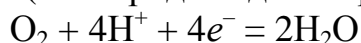
Широкие исследования по выбору ПАВ для АБПТ были проведены в ЛТИХП А.В. Бараненко, В.М. Зюкановым, А.Л. Шевченко [1-4]. По результатам исследований перспективным для применения был назван 1Н,1Н,5Н-октафторпентанол-1, который успешно использовали в ряде АБХН-2500 первого поколения и в АБПТ нового поколения.

Коррозия металлов в водном растворе бромида лития обусловлена электрохимической реакцией, при которой на поверхности металла протекают два процесса – анодный и катодный [7].

В ходе анодного процесса атомы металла в виде ионов переходят в раствор. Катодный процесс, в основном, определяют реакции восстановления ионов водорода (водородная деполяризация)



и восстановление кислорода (кислородная деполяризация)



или



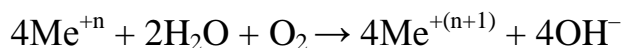
Скорость коррозии металлов в АБПТ определяется, в основном, катодным процессом, поскольку он протекает с меньшей скоростью и является лимитирующей стадией. Так как условия работы АБПТ требуют максимального снижения количества воздуха и других неабсорбируемых газов, катодный процесс в данных агрегатах будет лимитироваться скоростью водородной деполяризации.

При попадании воздуха в агрегат помимо водородной будет иметь место кислородная деполяризация, увеличивающая скорость коррозионного процесса.

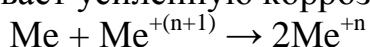
Наибольшим коррозионным разрушениям в АБПТ подвержены генератор и абсорбер. Это обусловлено влиянием многих факторов на коррозионный процесс. При осуществлении термодинамического цикла, в АБПТ изменяются температура и концентрация рабочего раствора, значение рН среды, скорость движения жидкости в теплообменных аппаратах, состояние веществ и т.д. Известно, что с повышением температуры скорость электрохимических реакций, как правило, возрастает. Как следствие, наиболее значительные коррозионные разрушения происходят в генераторе, где выпаривание водного раствора бромида лития осуществляется при температуре 80-160 °С, а концентрация бромида лития составляет 58-64 % масс.

В аппаратах оросительного типа (абсорбер, генератор) происходит удаление продуктов коррозии с теплообменной поверхности стекающим раствором, что приводит к увеличению скорости коррозии металла. Кроме того, при неравномерном орошении может происходить контакт теплообменной поверхности с паровой фазой. Металл в местах границы раздела фаз жидкость-пар подвержен питтинговой и язвенной коррозии.

По-видимому, в тонких пленках раствора протекает следующая реакция [7]:



В результате этой реакции появляется дополнительный сильный окислитель, который вызывает усиленную коррозию стали по реакции:



Коррозионные процессы, протекающие в АБПТ, в значительной степени определяет рН среды. Скорость коррозии стали увеличивается по мере уменьшения рН среды в связи с возрастанием роли водородной деполяризации. В процессе работы агрегатов рН рабочего раствора снижается от 8-10 до более низких значений. При рН > 10 сталь практически не корродирует, т.е. наступает ее пассивация. Для увеличения рН рабочего раствора используют гидроксид лития и воду высокой степени дистилляции.

Скорость коррозии металла возрастает с увеличением плотности теплового потока. В генераторе АБПТ влияние этого фактора значительно.

Использование различных конструкционных материалов при изготовлении теплообменных аппаратов АБПТ приводит к возникновению контактной и щелевой коррозии. Исследования, проведенные в СПбГУНиПТ показали, что при контакте углеродистой стали с медно-никелевыми сплавами скорость коррозии углеродистой стали увеличивается в несколько раз в паровой фазе и на границе раздела фаз при равномерном характере коррозионных разрушений. При этом коррозия медно-никелевых сплавов марки МНЖ 5-1 и МНЖМу 30-1-1 значительно уменьшается во всех фазах рабочего раствора [5].

Опасным видом для данных пар конструкционных материалов является щелевая коррозия, при которой увеличивается коррозия углеродистой стали и медно-никелевого сплава марки МНЖ 5-1 [5].

Ингибирование является наиболее эффективным и экономически целесообразным методом защиты АБПТ от коррозии. Применение эффективных ингибиторов коррозии позволяет проектировать агрегаты с меньшими показателями массогабаритных характеристик, обеспечивать надежную эксплуатацию агрегатов, увеличивать срок их службы.

Для защиты конструкционных материалов в жидкой фазе раствора используют, как правило, неорганические ингибиторы, а в паровой фазе и на границе раздела фаз – органические ингибиторы.

В качестве органических ингибиторов предложены органические кислоты, азотсодержащие соединения, амины, азолы, аминоспирты и др. [8,11]. Ингибиторы, применяемые зарубежными фирмами, защищены патентами. В качестве неорганических ингибиторов для водного раствора бромида лития предложены хроматы, нитраты, нитриты, фосфаты, соединения свинца, мышьяковистый ангидрит, трехокись сурьмы, молибдаты, бораты, силикаты [9,10,12-14].

Наиболее распространенным ингибитором, применяемым в отечественных и зарубежных АБПТ, является хромат лития.

Хроматы относятся к смешанным ингибиторам, тормозящим скорость как анодного, так и катодного процесса. Они обладают высоким защитным действием и защищают от коррозии почти все металлы. Однако в процессе работы АБПТ концентрация хромата лития в растворе снижается, что связано с расходом его на образование защитной пленки на поверхности металлов. Недостаточная концентрация ингибитора в растворе приводит к усилению коррозии металла в жидкой фазе и на границе раздела фаз. Это требует постоянного контроля концентрации хроматов в рабочем растворе и периодической их дозаправки в рабочий раствор. Кроме того, с повышением температуры защитное действие хроматов понижается.

Фирма «YORK» в ряде агрегатов применяет нитрат лития в количестве 230-380 мг/л и гидроксид лития (для получения $pH=12-14$). Являясь ингибиторами анодного типа нитраты эффективно защищают от коррозии медные сплавы. Степень защиты углеродистых сталей нитратами в водосолевых растворах ниже чем хроматами. Защитные свойства нитратов уменьшаются при повышении концентрации Br^- ионов в растворе. При недостаточной концентрации нитратов, а также в кислой среде, они могут стимулировать коррозию стали. Следует отметить, что при использовании нитратов в АБПТ образуется аммиак в количестве 0,3-100 мг/л, что требует постоянного контроля и дополнительной системы его удаления.

В СПбГУНиПТ разработана методика выбора эффективных ингибиторов для защиты любых конструкционных материалов, применяемых в АБПТ; предложены и реализованы ингибиторы, обеспечивающие 95-100 % защиту агрегатов от коррозии во всех фазах рабочего раствора [6,3].

В последние годы зарубежные производители АБПТ используют молибдат лития в сочетании с гидроксидом лития. Молибдат лития является менее токсичным ингибитором по сравнению с хроматом лития и позволяет обеспечить нормативные сроки эксплуатации агрегатов. Однако,

эффективность действия молибдатов в водном растворе бромида лития несколько ниже чем хроматов.

Таким образом, коррозионные процессы, протекающие в АБПТ обусловлены влиянием многих факторов: высокой коррозионной активностью водного раствора бромида лития, перепадом температур, наличием скорости движения сред, тепловых потоков, изменением агрегатного состояния хладагента и др.

Влияние этих факторов, а также применение различных конструкционных материалов и их комбинаций, использование ПАВ, делает выбор эффективных ингибиторов коррозии для данных агрегатов сложной многофункциональной задачей.

В СПбГУНиПТ была разработана методология расчета АБПТ с заданными потребительскими свойствами базирующаяся на оценке эффективности способов снижения материалоемкости и увеличения срока службы АБПТ. Математическая модель построена по модульному принципу и реализована в виде программы для ЭВМ. Программа состоит из головной программы и 35 подпрограмм.

Такая форма моделирования позволяет пользователям и разработчикам вносить изменения, исключения и дополнения отдельных элементов модели.

Расчет АБПТ осуществляется в зависимости от ее целевого назначения при заданных параметрах внешних источников теплоты и характере их изменения, количестве греющих источников и источников низкой температуры, а также стоимостных показателей на конструкционные материалы, теплоту, электрическую энергию и др.

В качестве примера рассмотрен вариант АБПТ, работающий в режиме холодильной машины с двухступенчатой генерацией пара рабочего вещества прямоточной подачей раствора через ступени генератора холодопроизводительностью 1000 кВт (АБХМД). Этот агрегат наиболее востребован промышленностью и является самым сложным объектом моделирования.

Результаты расчетов показали, что уменьшение наружного диаметра теплообменных труб из углеродистой стали до 0,023 м за счет применения ингибиторной композиции Li_2CrO_4 (0,18%) – LiOH (0,1%) – пропаргилэтилендиамина позволяет уменьшить общую массу машины более чем на 26%. Уменьшение объемов межтрубного пространства генераторов позволяет уменьшить массу раствора бромида лития в среднем на 17,2%.

Применение медно-никелевых сплавов позволяет использовать трубы диаметром 0,022 м. Масса машины при этом уменьшается на 61,1%, а масса раствора – на 20,5%.

Добавка ПАВ сокращает сухую массу машины в среднем на 18,7%, а массу раствора – на 10% в заданном диапазоне изменения температуры кипения. При этом масса абсорбера сокращается более чем на 32% , а конденсатора – на 24%, что согласуется с данными работ [1, 2, 4].

Результаты расчета срока службы различных вариантов АБХМД показывают, что срок службы АБПТ, теплообменные поверхности которых выполнены из медно-никелевых сплавов, составляет 20 лет при условии обязательного использования ингибиторной композиции: хромат лития, гидроксид лития, 1,2,3-бензотриазол. Срок службы АБПТ, выполненных из углеродистых сталей при использовании ингибиторной композиции: хромат лития, гидроксид лития, пропаргилэтилендиамин, составляет 7 лет.

Список литературы

1. Бараненко А.В. Интенсивность тепломассопереноса при пленочной абсорбции в условиях поверхностной неустойчивости. – Сибирский физико-технический журнал СО АН СССР, 1991, Вып. 1, С. 17-21.
2. Бараненко А.В., Зюканов В.М., Шевченко А.Л. Повышение эффективности тепломассообмена в абсорбере бромисто-литиевой холодильной машины. – Химическое и нефтяное машиностроение, 1990, № 9, С. 16-18.
3. Бараненко А.В., Тимофеевский Л.С., Долотов А.Г., Попов А.В. Абсорбционные преобразователи теплоты. – С-Пб., 2005. – 337 с.
4. Бараненко А. В., Шевченко А. Л., Орехов И.И. Влияние поверхностно-активных веществ на тепломассообмен при пленочной абсорбции пара. – Холодильная техника, 1990, № 3, С. 40 – 43.
5. Волкова О.В., Бараненко А.В., Тимофеевский Л.С. Исследование контактной и щелевой коррозии в водном растворе бромида лития // Холодильная техника. 2001. №5. С.8-10.
6. Волкова О.В. Повышение надежности абсорбционных бромистолитиевых преобразователей теплоты путем применения ингибиторов коррозии // Холодильная техника. 2001. №8. С.14-16.
7. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 500 с.
8. Кузнецов Ю.И. Органические ингибиторы коррозии металлов в нейтральных водных растворах // Коррозия и защита от коррозии. – 1987. - № 7. – С. 159-204.
9. Патент 3200604 США, МКИ F 25 C 09.
10. Патент 35555841 США, МКИ F 25 C 09.
11. Патент 4470272 США, МКИ F 25 C 09.
12. Патент 45-1771 Япония, МКИ F 25 C 09.
13. Патент 51-994455 Япония, МКИ F 25 C 09.
14. Патент 55-39740 Япония, МКИ F 25 C 09.
15. Патент 5584193 США, МКИ C 09 K 5/04.