



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 19.02.76 (P. 187315)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.09.77

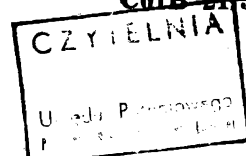
Opis patentowy opublikowano: 30.04.1982

Int. Cl.²

C09K 5/00

G21C 15/28

C01B 21/36



Twórcy wynalazku: Vladimir Stepanovič Špak, Aleksandr Michajlovič Suchotin, Galli Leonidovna Pavlova, Anatolij Michajlovič Grebenik, Ljudmila Sergeevna Najdenkova, Nadežda Jakovlevna Lantratova, Vasilij Borisovič Nesterenko

Uprawniony z patentu: Institut Jadernoj Energetiki Akademii Nauk Białoruskiej SSR, Mińsk (Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Nośnik ciepła dla urządzeń energetycznych i sposób wytwarzania nośnika ciepła dla urządzeń energetycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest nośnik ciepła dla urządzeń energetycznych i sposób wytwarzania nośnika ciepła dla urządzeń energetycznych. Taki nośnik ciepła może być wykorzystywany również jako czynnik roboczy w elektrowniach atomowych lub w elektrowniach ciepłych.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3 370 420 znane jest zastosowanie jako nośnika ciepła w urządzeniach energetycznych i czynnika roboczego urządzeń energetycznych czterotlenku azotu.

Przy cyrkulacji czterotlenku azotu w obwodzie urządzeń energetycznych zachodzi gromadzenie się w nim osadów o różnym składzie chemicznym w postaci tlenków metali, azotanów metali i kompleksów azotanowych, co staje się przyczyną przenoszenia masy metali w obwodzie. Jest to zjawiskiem niepożądanym z tego względu, że może doprowadzić do zatykania się przewodów chłodzenia elementów wypromieniowujących ciepło, do przepalania się tych przewodów i do przenoszenia aktywności w obwodzie. Ma to istotne znaczenie w przypadku jednoobwodowych elektrowni atomowych, w których nośnik ciepła jest również czynnikiem roboczym turbin. Znane sposoby zmniejszania przenoszenia masy metali występujących w

2

różnych formach chemicznych sprowadzają się w głównej mierze do wychwytywania cząstek metali występujących w różnych formach chemicznych specjalnymi filtrami i pułapkami. W obwodach z czterotlenkiem azotu w celu zmniejszania przenoszenia masy metali w obwodzie stosuje się uprzednią pasywację powierzchni.

Nawet przy zastosowaniu filtrów i uprzedniej pasywacji obserwuje się przenoszenie masy metali w obwodzie równoważne promieniotwórczości właściwej rzędu 20 curie na jedną tonę nośnika ciepła. Z tych względów w stosunku do nośnika ciepła stosowanego w energetyce atomowej są stawiane wysokie wymagania z punktu widzenia zawartości zanieczyszczeń wywołujących korozję.

Znany jest sposób otrzymywania opisanego wyżej nośnika ciepła poprzez ochłodzenie utlenionych gazów nitrozowych celem usunięcia nadmiaru wody reakcyjnej, rozpuszczenie w 97—98% kwasie azotowym, wydzielenie tlenków z otrzymanego roztworu przy temperaturze wrzenia roztworów, która zależy od ciśnienia i zawartości w roztworze tlenków azotu, a następnie — skraplanie wydzielających się tlenków azotu przy temperaturze minus 10°C. Sposób ten jest opisany w poradniku „Spra-

vočnik azotčika", tom 2, str. 82, wydawnictwo Chimijskaja, Moskwa, 1969 r.

Nośnik ciepła otrzymywany tym sposobem zawiera domieszki zanieczyszczające w postaci kwasu azotowego i wody. Usunięcie tych zanieczyszczeń w procesie produkcyjnym i w procesie eksploatacji jest niemożliwe na skutek wysokiej higroskopijności podstawowego produktu. Obecność wskazanych zanieczyszczeń doprowadza do tego, że nośnik ciepła, otrzymywany znanym sposobem, wywołuje zwiększone przenoszenie masy metali w obwodzie.

Zadaniem wynalazku było otrzymanie, poprzez wprowadzenie do czterotlenku azotu domieszki, takiego nośnika ciepła dla urządzeń energetycznych, który by nie powodował przenoszenia masy metali w obwodach urządzeń energetycznych, oraz opracowanie sposobu wytwarzania takiego nośnika ciepła.

Zadanie zostało rozwiązane poprzez zastosowanie nośnika ciepła przeznaczonego dla urządzeń energetycznych otrzymywanego na podstawie czterotlenku azotu, który według wynalazku, zawiera również tlenek azotu w ilości 0,5—3% wagowych.

Wprowadzenie do nośnika ciepła takiej ilości tlenku azotu zmienia jego własności tak, iż przenoszenie masy metalu w obwodzie obniża się 70—100 krotnie. Dolna granica zawartości tlenku azotu w nośniku ciepła określa się minimalnym stężeniem tlenku azotu, które wywołuje zauważalne obniżenie przenoszenia masy metalu w obwodzie.

Górna granica określa się prężnością pary mieszaniny tlenku i czterotlenku azotu i związaną z tym prędkością skraplania nośnika ciepła w obwodzie urządzenia energetycznego. Do stosowania w urządzeniach energetycznych pracujących na parametrach podkrytycznych zaleca się nośnik ciepła zawierający 0,5—1,5% wagowych tlenku azotu.

W przypadku urządzeń energetycznych, pracujących na parametrach ponadkrytycznych, korzystnym jest stosowanie nośnika ciepła, zawierającego 1,5—2,5% wagowych tlenku azotu.

Nośnik ciepła zawierający 0,5—1,5% wagowych tlenku azotu korzystnym jest stosować w urządzeniach energetycznych pracujących w warunkach, gdy maksymalne ciśnienie w obwodzie nie przekracza 100 ata. Nośnik ciepła z zawartością 1,5—2,5% wagowych tlenku azotu najbardziej korzystnym jest stosować w przypadku urządzeń energetycznych, pracujących w warunkach, gdy maksymalne ciśnienie w obwodzie wynosi 150—200 ata.

Zalecenia dotyczące wskazanych składów nośnika ciepła przeznaczonego do zastosowania w obwodach, w których utrzymuje się maksymalne ciśnienie w podanych wyżej wartościach, nie ogranicza możliwości zastosowania tych nośników w przypadku obwodów pracujących przy innych parametrach.

Nośnik ciepła według wynalazku jest otrzymywany sposobem według wynalazku. Sposób według wynalazku polega na tym, że pary czterotlenku azotu redukuje się odtleniaczami roztopionymi azotynami metali alkalicznych przy temperaturze 270—550°C, przy czym czterotlenku azotu bierze się w

ilości 1—115 kg na 1 kg odtleniacza. Aby oprzytać nośnik ciepła zawierający 1,5—2,5% wagowych tlenku azotu stosuje się czterotlenek azotu w ilości 1—38 kg na 1 kg odtleniacza.

Po zakończeniu procesu redukcji czterotlenku azotu odtleniacze można regenerować poprzez nagrzewanie ich do temperatury 550—750°C.

Wprowadzenie tlenku azotu w ilości 0,5—3% wagowych praktycznie nie zmienia charakterystyk fizycznych i cieplnych nośnika ciepła, jednakże znacznie (70—100 krotnie) zmniejsza przenoszenie masy metalu w obwodzie. Szczególnie jest to zauważalne w tych aparatach obwodu, z których prędkość przenoszenia masy metalu jest maksymalna. Przy praktycznej realizacji cykli energetycznych w zakresie temperatur od 20°C do 600°C w niskotemperaturowej strefie cyklu istnieje zwiększone przenoszenie metalu materiałów konstrukcyjnych, w szczególności w strefie przejść fazowych w cyklach skraplania.

Dzięki wprowadzeniu tlenku azotu niebezpieczeństwo nadmiernego zwiększenia aktywności obwodu spowodowanej przenoszeniem masy metalu zostaje wyeliminowane. Odpada przy tym konieczność instalowania skomplikowanych filtrów i urządzeń oczyszczających.

Sposób otrzymywania nośnika ciepła według wynalazku przedstawia się następująco.

Ciekły czterotlenek azotu wyparowuje się w odparowywaczu (aparacie nagrzewanym). Następnie otrzymane pary czterotlenku azotu przepuszcza się przez reaktor wypełniony środkiem odtleniającym. Przepływ czterotlenku azotu przez reaktor ustala się w zależności od objętości i konstrukcji reaktora. Proces otrzymania ciepła oparty jest na znanej reakcji chemicznej — redukcji czterotlenku azotu do tlenku azotu.

W sposobie według wynalazku redukcję przeprowadza się przy zastosowaniu roztopionych azotynów metali alkalicznych przy temperaturze 270—550°C.

Dolna granica temperatury określa się temperaturą topnienia azotynów metali alkalicznych, a górna granica — temperaturą, przy której rozpoczyna się intensywny rozkład termiczny azotynów.

Wychodząc z reaktora mieszaninę pary czterotlenku azotu z otrzymanym tlenkiem azotu albo ochładza się, celem skroplenia do temperatury +5 — —10°C, albo też ochładza się do temperatury 30 ± 10°C i pochłania się czterotlenkiem azotu ochłodzonym do temperatury +5 — —10°C.

Obydwa procesy dopuszczają dokonywanie korekcji składu nośnika ciepła poprzez wprowadzenie dodatkowych ilości ciekłego czterotlenku azotu.

Wymaganą zawartość tlenku azotu w nośniku ciepła (0,5—3% wagowych) uzyskuje się na drodze zastosowania dokładnie odmierzonych ilości 1—115 kg czterotlenku azotu na 1 kg środka odtleniającego.

W zależności od wybranego środka odtleniającego (azotynu metalu alkalicznego), stężenie nośnika ciepła, który powinien być otrzymany, oraz stopnia wykorzystania środka odtleniającego, na 1 kg wyjściowego środka odtleniającego zużywa się od 1 do 115 kg czterotlenku azotu. W wyniku wzajemnego

oddziaływania czterotlenku azotu z roztopionym azotynem metalu alkalicznego, azotyn metalu alkalicznego przekształca się w azotan.

Proces regeneracji środka odtleniającego jest realizowany na drodze rozkładu termicznego powstałych azotanów metali alkalicznych do azotynów tych metali przy temperaturze 550—750°C. Proces regeneracji jest realizowany albo w tym samym reaktorze, w którym było przeprowadzane wytwarzanie nośnika ciepła, albo w jakimkolwiek innym aparacie zapewniającym nagrzewanie do temperatury 550—750°C.

Po regeneracji środka odtleniającego środek ten może być ponownie wykorzystany do wytwarzania nośnika ciepła.

Regeneracji środka odtleniającego można nie przeprowadzać. W tym przypadku po całkowitym wykorzystaniu środka odtleniającego należy dokonać jego wymiany.

Celowość zastosowania środka odtleniającego w postaci ciekłej (roztopionej) tłumaczy się tym, że w przypadku wykorzystania azotynów w postaci stałej po dwóch — trzech godzinach pracy szybkość reakcji zmniejsza się 1,5—2 krotnie, a stopień wykorzystania (zużycia) środka odtleniającego w końcu reakcji nie przewyższa 60%. Przyczyną tego stanu rzeczy jest otulanie się ziarenek środka odtleniającego stałymi produktami reakcji — azotanami.

W przypadku stosowania roztopionego środka odtleniającego azotany są całkowicie rozpuszczone w ciekłym azotynie i nie stanowią przeszkody na drodze pełnego wzajemnego oddziaływania pary ze środkiem odtleniającym.

Praca z roztopionym środkiem odtleniającym daje korzyści również w przypadku przeprowadzania procesu z regeneracją środka odtleniającego. Przy tym odpada konieczność rozdrabniania stopionej masy, otrzymywanej podczas rozkładania się azotynu metalu alkalicznego. A więc proponowany sposób zapewnia otrzymywanie nośnika ciepła, zawierającego tlenek azotu w ilości, zapewniającej 70—100-krotne zmniejszenie przenoszenia masy metalu w obwodzie. Przy tym zastosowanie środka odtleniającego w postaci roztopionej zapewnia 100% jego wykorzystania.

Celem lepszego wyjaśnienia istoty zgłoszonego rozwiązania niżej są podane konkretne przykłady składu nośnika ciepła i sposób jego wytwarzania.

Przykład I. Maksymalne przenoszenie masy metalu w obwodzie energetycznym wykonanym z chromo-niklowej stali nierdzewnej o parametrach $t_{maks} = 500^{\circ}\text{C}$; $t_{min} = 30^{\circ}\text{C}$;

$P = 25 \text{ at}$; $V = 25 \text{ m/s}$, gdzie

t_{maks} — maksymalna temperatura w obwodzie,

t_{min} — minimalna temperatura w obwodzie,

P — ciśnienie w obwodzie,

V — prędkość strumienia nośnika ciepła,

pracującym z czterotlenkiem azotu, ma miejsce ze stref wrzenia i kondensacji nośnika ciepła i wynosi 100 kg/rok na 1 tonę nośnika ciepła.

Przy wprowadzaniu do nośnika ciepła 3% wagowych tlenku azotu maksymalne przenoszenie zmniejsza się do 1 kg/rok na 1 tonę nośnika ciepła.

Przykład II. Celem otrzymania nośnika ciepła, charakteryzującego się zawartością tlenku azotu wynoszącą 2% wagowych, ciekły czterotlenek azotu w ilości 10 kg na każdy kilogram środka odtleniającego umieszcza się w odparowywaczu, odparowuje się, a następnie przepuszcza się przez reaktor, wypełniony roztopionym azotynem sodu nagrzanym do temperatury 350°C. Przepływ czynnika utrzymuje się na poziomie 5 kg/godzinę. Pary tlenków azotu, wychodzące z reaktora ochładza się, przepuszcza się przez zbiornik-pochłaniacz, wypełniony ciekłym czterotlenkiem azotu w ilości 11,5 kg na każdy kilogram środka odtleniającego.

Proces przeprowadza się do zupełnego (100%) wykorzystania środka odtleniającego. Na każdy kilogram zużytego środka odtleniającego otrzymuje się 21,5 kg nośnika ciepła z zawartością 2,0% wagowych tlenku azotu. Celem ponownego wykorzystania zużytego środka odtleniającego ten środek regeneruje się poprzez jego wyrażanie przy temperaturze 750°C w ciągu dwóch godzin. Po regeneracji roztopiony środek odtleniający zawiera 15% azotynu sodu i 85% azotamu sodu. Po zakończeniu regeneracji reaktor z zawartością ochładza się do temperatury 310°C, po czym rozpoczyna się nowy cykl wytwarzania nośnika ciepła.

Przykład III. Do wytwarzania nośnika ciepła wykorzystuje się zużyty odtleniacz — azotyn sodu po jego regeneracji, jak w przykładzie II. Regenerowany odtleniacz może być wykorzystywany przy wytwarzaniu nośnika ciepła o dowolnej zawartości tlenku azotu, którego określa się według ilości zużytego czterotlenku azotu.

Celem otrzymania nośnika ciepła o zawartości 2,5% wagowych tlenku azotu ciekły czterotlenek azotu w ilości 18 kg na każdy kilogram regenerowanego azotynu sodu umieszcza się w odparowywaczu, odparowuje się, po czym przepuszcza się przez reaktor wypełniony roztopionym odtleniaczem. Przy tym przepływ czynnika utrzymuje się na poziomie 10 kg/godzinę. Temperatura roztopionego odtleniacza w reaktorze wynosi przy tym 550°C. Pary tlenków azotu wychodzące z reaktora, są skraplane w ochładzaczach i zbierane do zbiornika.

Na każdy kilogram zużytego azotynu sodu otrzymuje się 17,0 kg nośnika ciepła z zawartością 2,5% wagowych tlenku azotu. Po pełnym (100%) zużyciu azotynu sodu roztopiona substancja zawiera tylko azotan sodu. Tę substancję można regenerować ponownie analogicznie temu, jak było opisane w przykładzie II, w wyniku czego zregenerowany odtleniacz ponownie wykorzystuje się przy wytwarzaniu nośnika ciepła.

Przykład IV. Celem otrzymania nośnika ciepła z zawartością 3% wagowych tlenku azotu w odparowywaczu umieszcza się 11,6 kg czterotlenku azotu na każdy kilogram środka odtleniającego, którym jest azotyn potasu, po czym czterotlenek azotu odparowuje się i przepuszcza się przez reaktor przy utrzymaniu przepływu na poziomie 4 kg/godzinę. Temperatura roztopionego odtleniacza wynosi 450°C. Mieszaninę gazów, wychodzącą z reaktora skrapla się w ochładzaczach i gromadzi się w zbiorniku.

Na każdy kilogram zużytego azotynu potasu otrzymuje się 11,4 kg nośnika ciepła o zawartości 3% wagowych tlenku azotu. Po pełnym zużyciu azotynu potasu roztopiona masa zawiera tylko azotan potasu. Zużyta roztopiona masa regeneruje się poprzez nagrzewanie tej masy do temperatury 650°C. Proces regeneracji prowadzi się w ciągu trzech godzin. Po zakończeniu regeneracji otrzymuje się roztopioną masę zawierającą 16% azotynu potasu i 82% azotanu potasu. Otrzymaną masę ochładza się do temperatury 450°C i wykorzystuje się do wytwarzania nośnika ciepła poprzez przepuszczanie przez reaktor pary czterotlenku azotu w sposób analogiczny temu, jaki jest opisany w przykładach podanych wyżej.

Przykład V. Celem otrzymania nośnika ciepła o zawartości 1,0% wagowych tlenku azotu wykorzystuje się odtleniacz otrzymany w przykładzie IV po regeneracji zużytego odtleniacza. Otrzymaną roztopioną masę ochładza się do temperatury 480°C.

Ciekły czterotlenek azotu w ilości 58 kg na każdy kilogram regenerowanego odtleniacza, jakim jest azotyn potasu, umieszcza się w odparowywaczu, odparowuje się, a następnie przepuszcza się przez reaktor, wypełniony roztopioną masą, z zachowaniem przepływu na poziomie 5 kg/godzinę. Pary tlenków azotu, wychodzące z reaktora, skrapla się w ochładzaczach i gromadzi się w zbiorniku. Na każdy kilogram zużytego azotynu potasu otrzymuje się 57 kg nośnika ciepła o zawartości 1% wagowego tlenku azotu.

Po pełnym (100%) wykorzystaniu azotynu potasu roztopiona masa zawiera tylko azotan potasu. Tę masę poddaje się ponownej regeneracji. Regenerację przeprowadza się przy temperaturze 550°C w ciągu dwóch godzin. Przy tym otrzymuje się roztopioną mieszaninę zawierającą 2% wagowych azotynu potasu i 98% azotanu potasu. Zregenerowany roztopiony odtleniacz wykorzystuje się ponownie do wytwarzania nośnika ciepła, analogicznie temu, jak to było opisane w przykładzie II.

Przykład VI. Celem otrzymania nośnika ciepła, charakteryzującego się zawartością 0,5% wagowych tlenku azotu, ciekły czterotlenek azotu w ilości 114,5 kg na każdy kilogram odtleniacza umieszcza się w odparowywaczu, odparowuje się i przepuszcza się przez reaktor, wypełniony roztopioną mieszaniną azotynu litu (20%) i azotanu sodu (80%).

Proces prowadzi się przy temperaturze roztopionej mieszaniny równej 270°C poprzez przepuszczanie pary czterotlenku azotu przy zachowaniu przepływu na poziomie 5 kg/godzinę. Pary tlenku i czterotlenku azotu wychodzące z reaktora skrapla się w ochładzaczach, po czym gromadzi się w zbiorniku. Na każdy kilogram zużytego azotynu litu otrzymuje się 114 kg nośnika ciepła z zawartością 0,5% wagowych tlenku azotu.

Przykład VII. Celem otrzymania nośnika ciepła z zawartością 1,5% wagowych tlenku azotu ciekły czterotlenek azotu w ilości 38,5 kg na każdy kilogram odtleniacza umieszcza się w odparowywaczu, odparowuje się i przy przepływie 4 kg/godzinę przepuszcza się przez reaktor z roztopionym odtleniaczem zawierającym 30% azotynu litu i 70% azotanu sodu nagrzanym do temperatury 300°C.

Wychodzącą z reaktora mieszaninę pary tlenku i czterotlenku azotu skrapla się i zbiera się do zbiornika. Na każdy kilogram zużytego azotynu litu otrzymuje się 38 kg nośnika ciepła z zawartością 1,5% wagowych tlenku azotu.

Przykład VIII. Celem otrzymania nośnika ciepła z zawartością 3% wagowych tlenku azotu wykorzystuje się azotyn sodu, lecz proces przeprowadza się przy niepełnym (7%) wykorzystaniu odtleniacza. Do reaktora ładuje się 30 kg azotynu sodu. Do odparowywacza ładuje się 31 kg czterotlenku azotu, odparowuje się i przepuszcza się pary przez reaktor z roztopionym odtleniaczem nagrzanym do temperatury 350°C z zachowaniem przepływu na poziomie 15,5 kg/godzinę.

Proces prowadzi się w ciągu dwóch godzin aż do zmiany zawartości azotynu sodu w roztopionej masie ze 100% do 93%. Pary mieszaniny tlenków wychodzące z reaktora skrapla się i zbiera się do zbiornika. Przy tym na 1 kg odtleniacza zużywa się 1 kg czterotlenku azotu i otrzymuje się 0,985 kg nośnika ciepła zawierającego 3% wagowych tlenku azotu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Nośnik ciepła dla urządzeń energetycznych na bazie czterotlenku, **znamienny tym**, że zawiera tlenek azotu w ilości 0,5—3% wagowych.
2. Nośnik ciepła według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera tlenek azotu w ilości 0,5—1,5% wagowych.
3. Nośnik ciepła według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera tlenek azotu w ilości 1,5—2,5% wagowych.
4. Sposób otrzymywania nośnika ciepła na bazie czterotlenku azotu, **znamienny tym**, że pary czterotlenku azotu redukuje się odtleniaczami — roztopionymi azotynami metali alkalicznych przy temperaturze 270—550°C, przy czym stosuje się czterotlenek azotu w proporcji 1—115 kg na 1 kg wymienionego odtleniacza.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się czterotlenek azotu w proporcji 1—38 kg na 1 kg wymienionego odtleniacza.
6. Sposób według zastrz. 4 albo 5, **znamienny tym**, że po redukcji czterotlenku azotu wymienione odtleniacze regeneruje się poprzez ogrzewanie ich do temperatury 550—750°C.