УДК 662.21:662.62

# ПРИЧИНЫ ЗАШЛАКОВЫВАНИЯ ЗОЛООХЛАДИТЕЛЕЙ КОТЛА ЦКС СТАРОБЕШЕВСКОЙ ТЭС ПРИ СЖИГАНИИ АНТРАЦИТОВОГО ШТЫБА И УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ

**Шендрик Т.Г., Симонова В.В., Дедовец Д.И.**

*Институт физико-органической химии и углехимии им.Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк, Украина*

**АННОТАЦИЯ**

Установлены основные причины зашлаковывания золоохладителей котла ЦКС при сжигании высокозольных топлив и угольных шламов. К ним отнесены: присутствие в минеральной части топлив легкоплавких соединений, а также минералов, способных образовывать легкоплавкие эвтектики, попадание в золоохладители несгоревших крупных частиц и агрегированных мелкодисперсных частиц топлив, присутствие в сырье коксующихся углей. Предложены пути решения проблемы зашлаковывания золоохладителей, включающие подсушивание топлива до влажности не более 8%, измельчение сырья до размеров частиц не более 2 мм, быстрое охлаждение поступающих из котла в охладитель частиц за счет увеличения скорости подачи холодного воздуха в первую зону золоохладителя. Эти мероприятия позволят предотвратить горение попадающего в золоохладители топлива и предотвратить их зашлаковывание.

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема образования отложений в паровых котлах характеризуется довольно подробными исследованиями происходящих явлений и пониманием механизма в целом. Большая сложность процесса зашлаковывания выражается в разнообразии типов шлаковых отложений, которые при сжигании даже одного вида топлива различаются по составу, структуре, прочности, теплофизическим характеристикам, степени связанности с поверхностью, по локализации на поверхностях нагрева и другим признакам. Доминирование тех или иных причин зашлаковывания в конкретных условиях зависит от состава минеральной части топлива, особенностей организации топочного процесса, температурного режима, скорости дымовых газов у поверхности нагрева, от особенностей конструкции котлоагрегатов и др. [1-9]. Кроме того, в последнее время из-за дефицита качественных энергетических углей все чаще используются некондиционные топлива, при сжигании которых возникают все новые проблемы, не вписывающиеся в существующую феноменологическую модель шлакообразования.

Старобешевская ТЭС – первая в Украине тепловая электростанция, на которой запущен котел с ЦСК, изготовленный немецкой компанией Lurgi Lentjes AG. Уникальность проекта состоит в том, что котел энергоблока мощностью 200 МВт сжигает не уголь, а высокозольные ($A^c$ = 30 – 50 %) угли и угольные шламы обогатительных фабрик. При этом все системы котла работают в проектном режиме. Проблемной является работа золоохладителей котла. Зольный остаток подается в золоохладители через клапаны в импульсном режиме, взвешивается потоком воздуха, подаваемым снизу через сопла, и далее охлаждается в системе теплообменников. Интенсивное зашлаковывание происходит как в соплах, так и в системе теплообменников, что вызывает необходимость частых внеплановых остановок для проведения мероприятий по очистке.

## ВОЗМОЖНЫЕ ПРИЧИНЫ ЗАШЛАКОВЫВАНИЯ ЗОЛООХЛАДИТЕЛЕЙ

Основываясь на литературных данных, можно предположить, что основными причинами, вызывающими образование трудноудаляемых шлаковых отложений при сжигании углей и шламов в котле ЦКС могут быть следующие:

1) наличие легкоплавких и легколетучих минеральных компонентов (щелочных металлов, железа), приводящих к образованию легкоплавких эвтектик при сжигании и образующих первичный шлаковый слой, на который налипают тугоплавкие компоненты золы;

2) присутствие в углях соединений кальция, которые при сжигании образуют оксид кальция, участвующий впоследствии в процессе сульфатизации, который приводит к упрочению зольных образований;

3) выделение смолистых веществ при нагревании угля, которые обволакивают минеральные частицы и при столкновении с какой-либо поверхностью приклеиваются к ней и закоксовываются.

4) иные причины, связанные с подготовкой сырья к сжиганию, с конструкционными особенностями котла и организацией процесса сжигания и удаления золы.

Цель данной работы – определение возможных причин шлакообразования при сжигании угля и шламов в котле ЦКС и выработка путей решения проблемы зашлаковывания золоохладителей.

В работе использованы две методики озоления углей: по ГОСТ 11022-95 (ИСО 1171-97) (815 $^0$C) и по методике, аналогичной вышеуказанному ГОСТу, но при температуре озоления 600 $^0$C и времени озоления – 3ч. Перед озолением определяли аналитическую влажность по ГОСТ 11014-89 (ИСО 589-81).

Для идентификации минералов, присутствующих в угле, водорастворимых веществах из углей и в зольных остатках использовали метод рентгенофазового анализа (РФА). Запись дифрактограмм проводили на дифрактометре ДРОН-1УМ (излучение $CuK_\alpha$, 40 кV, 20 mA). По угловому положению пиков были рассчитаны межслоевые расстояния $d_{002}$., характерные для каждого их обнаруженных минералов. Минеральные компоненты были идентифицированы по величинам межслоевых расстояний на основе базы данных WWW-МИНКРИСТ:

http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/search.php

Воздушно-сухие образцы углей были изучены методом дериватографии на приборе Q – 1500 Д системы Паулик-Паулик-Эрдеи с линейным подъемом температуры от 20 $^0$C до 900 $^0$C. Условия эксперимента: навеска образца – 300 мг; скорость нагрева – 10 $^0$C/мин, атмосфера – воздух.

Были изучены 8 образцов углей, характеристика которых дана в табл. 1, 2.

| Индекс пробы | $C^{daf}$ | $H^{daf}$ | $N^{daf}$ | $O^{daf}$ |
|---|---|---|---|---|
| У-1 | 95,46 | 1,53 | 0,45 | 2,50 |
| У-2 | 97,25 | 1,72 | 0,47 | 0,56 |
| Индекс пробы | $W^a$ | $A^d$ | $S^r_t$ | $Q^{daf}$ кДж/кг |
| У-1 | 3,9 | 31,4 | 1,80 | 7252 |
| У-2 | 4,1 | 31,9 | 1,24 | 7965 |

Табл.1 Технический анализ углей, %

| Индекс пробы | $SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $TiO_2$ | $P_2O_5$ | $Al_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| У-1 | 50,17 | 11,05 | 0,96 | 0,21 | 25,51 |
| У-2 | 49,98 | 9,82 | 0,94 | 0,09 | 26,02 |
| У-3 | 50,36 | 11,96 | 0,89 | 0,15 | 21,37 |
| У-7 | 48,23 | 10,00 | 0,95 | 0,14 | 22,46 |
| У-8 | 49,28 | 09,75 | 0,96 | 0,13 | 23,39 |
| У-9 | 53,24 | 13,08 | 0,98 | 0,09 | 22,88 |
| У-10 | 45,82 | 18,39 | 0,85 | 0,21 | 24,22 |
| У-13 | 51,87 | 10,22 | 1,00 | 0,08 | 25,86 |
| Индекс пробы | CaO | MgO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $SO_3$ |
| У-1 | 2,55 | 1,62 | 4,94 | 1,11 | 2,15 |
| У-2 | 3,35 | 1,91 | 4,42 | 1,04 | 2,53 |
| У-3 | 4,75 | 2,26 | 2,84 | 1,00 | 4,71 |
| У-7 | 5,54 | 2,12 | 3,34 | 1,17 | 5,87 |
| У-8 | 5,60 | 1,66 | 3,03 | 1,17 | 5,47 |
| У-9 | 2,02 | 1,39 | 3,00 | 1,12 | 1,63 |
| У-10 | 1,88 | 1,17 | 5,40 | 0,80 | 1,54 |
| У-13 | 2,41 | 2,05 | 2,97 | 1,70 | 1,97 |

Табл.2 Химический состав золы, %

Для выявления наличия в образцах углей потенциально опасных в плане шлакования минералов методом рентгенофазового анализа изучены пробы углей У-1 и У-2 и выделенные из них водорастворимые вещества, содержание которых в образце У-1 составляет 0,14 %, в образце У-2 – 0,17 %.

По величинам межслоевых расстояний в исследованных угольных образцах идентифицирован ряд минералов, которые являются легкоплавкими и способными образовывать легкоплавкие эвтектики с другими минералами. Это ангидрит, глауберит и гематит. Кроме того, в угольных образцах присутствует легколетучий минерал галит, пары которого оседают на холодной поверхности с образованием липкого слоя, который может склеивать более тугоплавкие разнородные минералы и аморфные зольные компоненты. Также присутствует кальцит, который при сплавлении с железосодержащими минералами способствует образованию легкоплавких эвтектик.

При исследовании водорастворимых веществ, выделенных из углей, дополнительно идентифицированы такие минералы как бассанит, ссомольнокит, сидерит, ханксит, арканит. Они содержат железо, калий и кальций, которые обычно понижают температуру плавления минеральных эвтектик. Таким образом, уже в силу состава минеральных компонентов имеются предпосылки для формирования легкоплавких липких минеральных слоев, которые являются «зародышами» формирования крупных, слипшихся, спеченных шлаковых конгломератов.

Дополнительным доказательством присутствия легколетучих минеральных компонентов являются

данные по озолению угольных образцов при разных температурах: 800 $^0$C и 600 $^0$C. Озоление при 600 $^0$C позволяет избежать испарения легкоплавких минералов при сжигании образца в муфельной печи по сравнению с озолением по стандартной методике (800 $^0$C) [12].

Повышение температуры озоления с 600 $^0$C и 800 $^0$C приводит к пониженному выходу золы. Уровень понижения зольности для исследованных углей отличается в 20 раз (варьируется в пределах 0,5 – 10,0 %), что связано с различным содержанием легколетучих минеральных компонентов в образцах углей.

О потенциальной опасности образовывать шлаковые отложения также свидетельствуют данные расчетов фактора загрязнения, позволяющего количественно оценить способность зольных компонентов угля к шлакованию [13]. Фактор загрязнения рассчитывают как

$$f = (B/A)\cdot Alk,$$

где B = Σ $Fe_2O_3$, CaO, MgO, $Na_2O$, $K_2O$, %, A = Σ $SiO_2$, $Al_2O_3$, %, Alk = Σ $Na_2O$, $K_2O$. Для исследуемых образцов угля величины этого фактора варьируются в пределах 1,12 – 2,45, причем образец угля У-10 наиболее опасен в плане зашлаковывания и по значению фактора загрязнения приближается к соленым углям (f = 3 – 7 [13]).

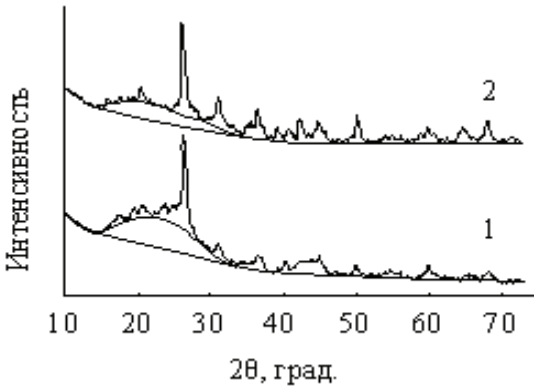


Рис.1 Дифрактограммы однородных включений ЗВ-1 (1) и ЗВ-2 (2), препарированных из прочного золового конгломерата, извлеченного из золоохладителей при очистке

Изучение минерального состава образцов зольных остатков из охладителя золы и охладителя кипящего слоя показало присутствие в них минералов, которые есть и в углях (кварц, гематит, кальцит, глауберит). Дополнительно идентифицированы магнетит, известь и ультрамарин, которые относятся к группе тугоплавких минералов.

Были также исследованы наиболее часто встречающиеся однородные включения, препарированные из прочного золового конгломерата, извлеченного из золоохладителей при их очистке.

- ЗВ-1 непрочный спекшийся кусок из мелкодисперсных похожих на уголь частиц;
- ЗВ-2 очень твердый черный (при размалывании темно серый) кусок;
- ЗВ-3 темно-коричневые гладкие очень твердые крупные частицы;
- ЗВ-4 светло-коричневые твердые прямо-угольные частицы;
- ЗВ-5 – белые прямоугольные твердые частицы.

Эти включения представлены кварцем и шпинелью (ЗВ-1), кварцем и ссомольнокитом (ЗВ-2), гематитом, муллитом, ссомольнокитом (ЗВ-3), силикатами железа, магния, алюминия (ЗВ-4), кварцем и гематитом (ЗВ-5). На всех дифрактограммах зольных остатков присутствует органическое гало (рис.1), что свидетельствует о наличии в золе золоохладителей несгоревших угольных частиц. Также наблюдаются различные тугоплавкие минералы, образующиеся при высоких температурах, которые, вероятно, достигаются при горении угля, попавшего в золоохладитель. Кроме того, в результате сплавления различных минералов образуются стеклообразные продукты, представленные сложными силикатами алюминия, магния, железа.

Таким образом, угли и шламы, сжигаемые в котле ЦКС, содержат в своем составе минеральные компоненты, потенциально опасные в плане образования шлаковых отложений. Основной же причиной того, что зашлаковывание происходит не в самом котле, а в золоохладителях, по-видимому, является неполное сгорание угля в котлоагрегате. Зола, попадающая в золоохладители, плавится вследствие повышения температуры (выше 1000 $^0$C) из-за выгорания попадающего в золоохладители угля в потоке подаваемого для охлаждения воздуха. Это способствует образованию крупных монолитных золоугольных остатков.

Кроме того, по данным дериватографии основное разложение образцов углей и шламов в присутствии воздуха происходит при температуре выше 500 $^0$C и характеризуется относительно монотонной потерей массы вплоть до температуры 900 $^0$C (рис.2). Обращает на себя внимание значительная потеря массы угольными образцами при их нагревании до 600 $^0$C (от 10,9 до 18,7%). Это дает основание предполагать наличие примесей углей более низких стадий метаморфизма, а именно, спекающихся и коксующихся. Присутствие коксующихся углей обусловливает появление при горении смолистых веществ, которые могут склеивать и закоксовывать смеси

минеральных компонентов и несгоревшего угля и способствовать агрегации шлаковых отложений в крупные конгломераты.

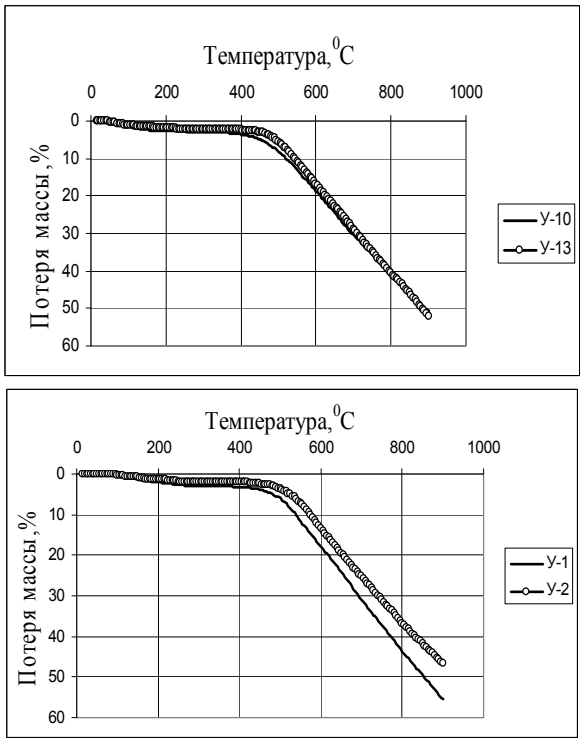


Рис.2 Дериватограммы образцов У-1, У-2, У-10, У-13

Причиной неполного сгорания угля в котле ЦКС и последующего его попадания в золоохладители могут быть проблемы, возникающие на стадии подготовки топлива к сжиганию. Исследованные нами образцы содержат как однородные порошки с частицами размером до 5 мм, так и крупные блестящие и матовые частицы угля (от 5 до 30 мм), а также комки агрегированных мелких частиц от 7 до 90мм (в некоторых образцах более 40%). Крупные комки присутствуют, по-видимому, в шламах и образуются по следующим причинам: 1) склонность к агрегации повышается в присутствии кислородных функциональных групп, которые интенсивно образуются при окислении шламов в отстойниках кислородом воздуха [10]; 2) вследствие наличия молекул флотореагентов (ПАВ) на поверхности частиц топлива [11]; 3) вследствие повышенной влажности мелких частиц.

Высокая склонность представленных образцов к адгезии (слипанию) была доказана экспериментами по прессованию под давлением 10-20 МПа (рис.3). Брикеты, полученные из угольных образцов влажностью < 3 %, обладают значительно меньшей прочностью на сжатие (менее 0,15 МПа), чем брикеты из образцов с более высокой влажностью (0,50-0,70 МПа). Таким образом, решающим фактором агрегации является повышенная влажность топлива.

Предположение о выпадении из зоны горения крупных частиц угля или агрегатов мелких частиц в определенной мере подтверждается данными по

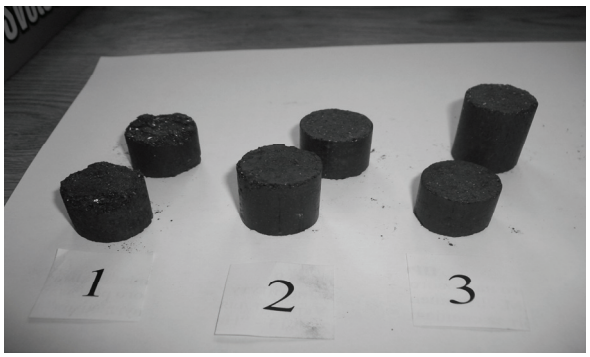


Рис.3 Спрессованные образцы топлив разной влажности. 1 – < 3 %, 2 – 5 %, 3 – 10 %

влиянию размера угольных частиц на степень обгара пробы при выдерживании образцов угля в воздушной атмосфере при температуре 800 $^0$C (рис.4).

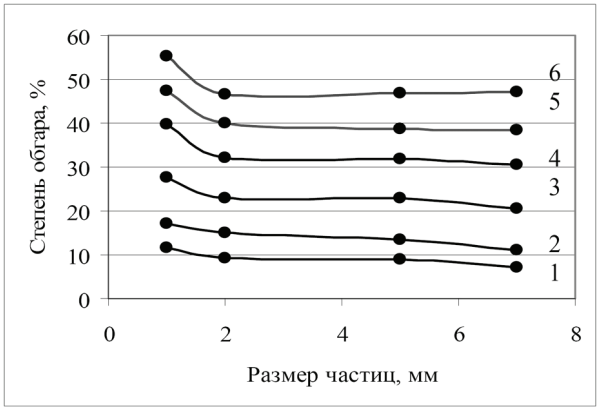


Рис.4 Зависимость степени обгара от размера частиц угольной пробы при различном времени выдержки в атмосфере воздуха. 1– 15мин; 2 – 20 мин; 3 – 35 мин; 4 – 50 мин; 5 – 75 мин; 6 – 90 мин

Данное исследование выполнено на образце У-8, который был рассеян на фракции ≤ 1, 1-3, 3-7, ≥ 7 мм. Степень обгара рассчитывали по формуле $\varphi = 100 - Y$, где Y – выход твердого остатка, %. С увеличением размера частиц степень обгара закономерно снижается. Максимальная скорость обгара наблюдается у мелких частиц (менее 1 мм). Как и следовало ожидать, хуже всего сгорают крупные частицы, что особенно заметно при малом времени сжигания.

## ВЫВОДЫ

На основании выполненных исследований выявлено несколько вероятных причин зашлаковывания золоохладителей котла ЦКС.

- Наличие в исходном сырье крупных (более 7 мм) кусков угля и породы, которые, вероятно, не взвешиваются восходящим потоком циркулирующего воздуха, быстро оседают в нижней части котла и через клапаны попадают в золоохладители.
- Присутствие крупных кусков агрегированных мелкодисперсных частиц угля и угольных шламов. Повышенная склонность к агрегации обусловлена относительно высокой влажностью сырья (более 3 %), его окисленностью, а также присутствием в нем поверхностно-активных веществ (флотореагентов)
- Наличие в угольном сырье легкоплавких и летучих минералов, а также повышенное содержание соединений кальция и железа, которые могут образовывать легкоплавкие эвтектики. Это может быть причиной сплавления крупных кусков и золоугольных агрегатов в прочные конгломераты, что наблюдается в золоохладителях.
- Присутствие в угольных шламах некоторой доли коксующихся и/или других спекающихся углей, которые при нагревании выделяют смолообразные продукты термодеструкции, «склеивающие» минеральные и угольные частицы, поступающие в золоохладители.
- Возникновение в золоохладителях расплавов минеральных компонентов (в том числе и тугоплавких) вследствие повышения температуры (выше 1000 $^0$C) из-за выгорания попадающего в золоохладители угля в потоке подаваемого воздуха. Этот факт, а также относительно низкие скорости охлаждения золы в золоохладителях способствуют образованию монолитных и достаточно крупных золовых конгломератов. В этих условиях снимаются внутренние напряжения «склеивающего слоя», образованного за счет легкоплавких компонентов минеральной части и их эвтектик, что приводит к его упрочнению. Напротив, быстрое охлаждение, вероятнее всего, приведет к растрескиванию этого слоя.
- Предложены следующие пути решения проблемы зашлаковывания золоохладителей.
- Более тщательная подготовка исходного сырья перед сжиганием, которая должна включать следующие операции: сушку сырья до влажности менее не более 8% (лучше не выше 3%); исключение попадания влаги осадков в топливо в ходе его перевалки и хранения; измельчение сырья до размеров частиц не более 2 мм за счет изменения режима работы молотковых дробилок; отсев крупных частиц угля и породы.
- Сушка обязательно должна быть первой стадией. Если проводить сушку уже измельченного угля, то он снова агрегируется в крупные куски в ходе последующих технологических операций.
- Быстрое охлаждение поступающих из котла в охладитель частиц за счет их смешения с уже охлажденными частицами золы или за счет увеличения скорости подачи холодного воздуха в первую зону золоохладителя.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В.П.Яценко. Аналіз шлакуючих і забруднюючих властивостей індивідуального вугільного палива та його сумішей // Проблеми загальної енергетики. – 2007. – № 16. – С. 96 - 100.
2. Шарловская М.С., Ривкин А.С. Влияние минеральной части сибирских углей на загрязнение поверхностей нагрева парогенераторов. – Новосибирск: Наука, 1973. – 242 с.
3. А.В. Отс. Процессы в парогенераторах при сжигании сланцев и Канско-Ачинских углей. – М.: Энергия, 1977. – 312 с.
4. А.С. Заворин, Ю.Я. Раков. Феноменологические модели образования натрубных отложений в котлах // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308, № 1. – С. 144 – 150
5. М.А. Утемесов., Р.М. Утемесов. Низкотемпературное шлакование // Известия Алтайского государственного университета. – № 1 (19). – С. 121 - 124.
6. В.С. Горшков, В.Г. Соболев, Н.Ф. Федоров. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений: уч. пособие для вузов по специальности: Химическая технология неметаллических и силикатных соединений. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
7. Влияние физико-химических характеристик золы на параметры жидкого шлакоудаления для угля Донецкого бассейна / А.Ю. Майстренко, А.И. Топал, А.В. Крицкий, В.П. Пацков, И.В. Бесценный // Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика. – 2009. – Вип. 1. – С. 129 - 148.
8. V.S. Djekic, S.Z. Micevic, G. Panagiotidis. Slagsing and fouling of large power plant boilers burning lignite // Сб. докл. 7 Всерос. конф.

Горение твердого топлива, Новосибирск, 10 - 13 нояб. 2009. – Новосибирск: Изд-во Ин. теплофизики СО РАН, 2009. – Ч. 1. – С. 31 - 43.

9. Шлакующие свойства майкубенского угля и опыт его сжигания на ТЭС / В.В. Богомолов, А.Н. Алехнович, Н.В. Артемьева, М.В. Абишев, Г.Н. Кириченко, В.А. Родионов, П.В. Ларионов // 4 науч.-практ. конф. Минеральная часть топлива, шлакование, загрязнение и очистка котлов, Челябинск, 4 - 7 июня 2007 г. – Челябинск, 2007. – С. 17 - 29.
10. Т.А. Кухаренко. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. – М.: Недра, 1972. – 216 с.
11. В.И. Саранчук, И.А. Аровин., Л.Я. Галушко. Флотирование углей реагентами из продуктов коксохимии. – Донецк: Схід. видав. дім, 2006. – 192 с.
12. В.В. Симонова, Т.Г. Шендрик. Минеральные компоненты соленых углей и их превращение в окислительных условиях // Химия твердого топлива. – 1995. - № 6. – С. 81 - 87.
13. Т.Г. Шендрик, В.И. Саранчук. Соленые угли.– Донецк: Схід. видав. дім, 2003. – 295 с