

УДК 669.184.152.4**С. И. ЭПШТЕЙН**, канд. техн. наук, старший научный сотрудник,**В. Д. МАНТУЛА**, директор НИИ «Энергосталь», **Я. А. ЧЕПРАКОВА**, младший научный сотрудник
Украинский государственный научно-технический центр «Энергосталь», г. Харьков**А. В. ВОРОБЬЕВ**, главный инженер ОАО МК «Азовсталь», г. Мариуполь**К ВОПРОСУ ОБ ИНТЕНСИВНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТНЫХ
ОТЛОЖЕНИЙ В ГАЗООЧИСТКАХ КОНВЕРТЕРОВ**

На основе представлений об образовании карбонатных отложений в аппаратах газоочистки как о реакции второго порядка предложена приближенная зависимость для скорости роста карбонатных отложений. Это положение частично подтверждено обработкой данных, полученных в результате наблюдений за работой газоочистки кислородно-конвертерного цеха, и использовано для прогноза работы газоочистки при изменении порядка загрузки извести в конвертер и увеличении количества плавов, а также при применении дополнительного орошения створок труб Вентури.

газоочистка конвертеров, обратные системы водоснабжения, интенсивность образования карбонатных отложений, индекс движущей силы DFI, ингибитор накипеобразования

Образование карбонатных отложений – одна из наиболее сложных проблем, с которыми приходится сталкиваться при эксплуатации газоочисток конвертеров и обратных систем водоснабжения ККЦ.

Рассмотрим схему газоочистки конвертера и обратной системы водоснабжения на примере металлургического комбината «Азовсталь» (рис. 1). Газ после котла-утилизатора подается на первую ступень газоочистки, затем – на трубы Вентури второй ступени, далее – на каплеуловитель, после чего дымососом направляется в трубу. Обратная вода подается параллельно на первую и вторую ступени очистки газа и на каплеуловитель. Загрязненная вода через гидрозатворы поступает на узел отделения крупной фракции, затем – на флокуля-

торы, градирни, и после очистки и охлаждения – снова на газоочистку.

Карбонатные отложения образуются в аппаратах газоочистки, гидрозатворах, шламопроводах, градирнях, трубопроводах осветленной воды. Особые сложности на МК «Азовсталь» создают отложения на створках прямоугольных регулируемых труб Вентури второй ступени (рис. 2). В 2003 г. это приводило к необходимости остановки конвертера на чистку в среднем через каждые 117 плавов, а иногда и через 40 плавов (то есть через 2–6 дней).

Образование карбонатных отложений происходит за счет наличия в отходящих газах двуокиси углерода, а в пыли – частиц извести, которая, попадая в воду, раство-

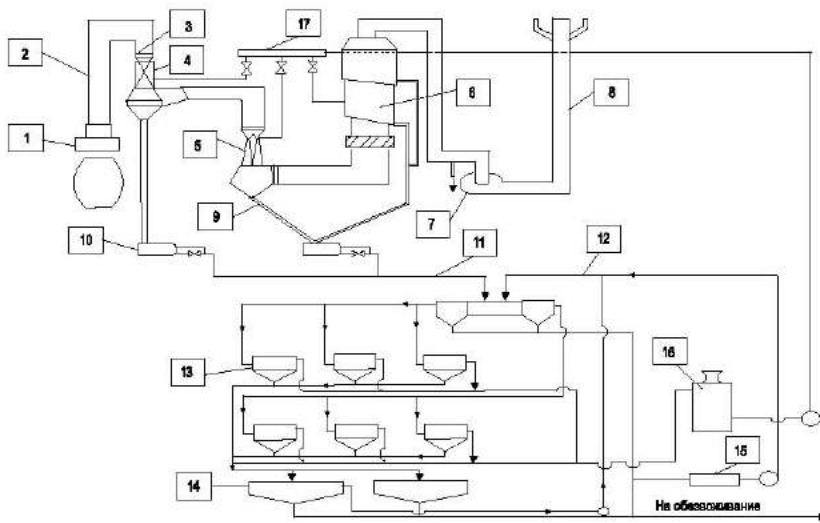


Рис. 1. Схема газоотводящего тракта конвертеров ОАО «МК «Азовсталь»:
 1 – юбка; 2 – ОКГ; 3 – УПО; 4 – труба Вентури I ст.; 5 – труба Вентури II ст.;
 6 – каплеуловитель; 7 – нагнетатель; 8 – свеча; 9 – отвод шлама;
 10 – гидрозатвор; 11 – шламопровод; 12 – узел улавливания крупных
 фракций; 13 – флокулятор; 14 – сгуститель; 15 – отстойник; 16 – градирня;
 17 – узел распределения воды

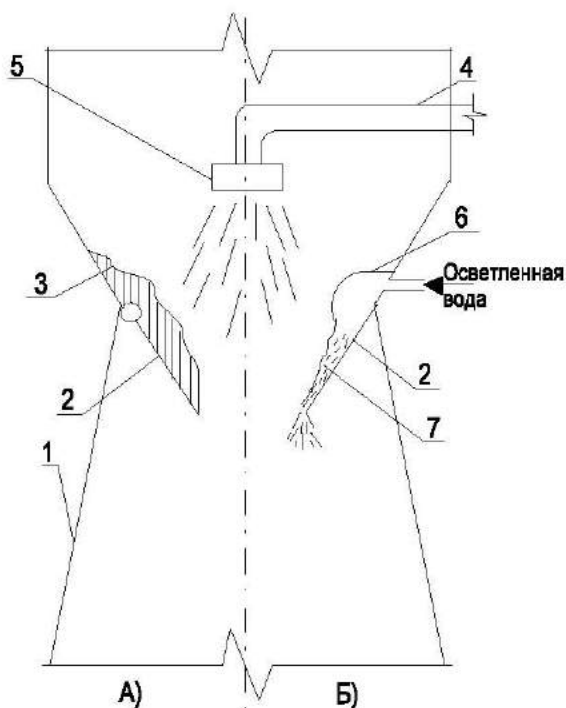


Рис. 2. Образование отложений на створках трубы Вентури при:

- а) форсуночном орошении; б) форсуночно-пленочном орошении.
 1 – труба Вентури; 2 – створки; 3 – карбонатные отложения;
 4 – подвод воды; 5 – форсунка для орошения; 6 – щелевая
 камера для пленочного орошения; 7 – пленка воды,
 образующаяся при форсуночно-пленочном орошении

ряется. Очевидно, что снижение выноса извести уменьшает концентрацию кальция и щелочность в оборотной воде, что должно привести к уменьшению карбонатных отложений. Но изучению количественной зависимости между хи-

мическим составом воды и интенсивностью образования карбонатных отложений до сих пор почти не уделялось должное внимание. В то же время знание этих закономерностей позволило бы прогнозировать изменение интенсивности образования отложений в аппаратах газоочистки при изменении химического состава оборотной воды, а в отдельных случаях и давать рекомендации по уменьшению количества отложений в аппаратах газоочистки. Это придает данной работе определенную актуальность.

Химизм процессов, происходящих в газоочистке, представлен ниже в табл. 1. Следует отметить, что при переходе сухой извести из газа в воду она за короткое время пребывания в газоочистке не успевает раствориться. Растворение извести осуществляется,

в основном, в трубопроводах и сооружениях оборотной системы водоснабжения. При этом происходит диссоциация на ионы Ca^{2+} и OH^- , которые и взаимодействуют с углекислотой при подаче воды на газоочистку.

Реакции *а, б, в, г, д* и образование отложений на створках трубы Вентури происходят, главным образом, в период плавки, а точнее – в период продувки кислородом, когда в конвертерном газе содержание CO_2 составляет 20–40 % и более (образованием отложений в остальное время можно пренебречь). Когда струя воды истекает из сопла форсунки и разбрызгивается, в образующихся каплях растворяется двуокись углерода CO_2 (реакция *а*), а затем происходит диссоциация угольной кислоты (реакция *б*) и образование ионов CO_3^{2-} (реакция *в*), в результате чего в каплях воды, достигающих створок трубы Вентури, уже содержатся ионы CO_3^{2-} , которые и вступают на поверхности створок в реакцию (*г*) с образованием CaCO_3 (конечно, кристаллы CaCO_3 образуются не только на створках, но и в объеме воды). При повышении содержания CO_2 в конвертерном газе увеличивается и переход его в воду, за счет чего протекает реакция (*д*). При соприкосновении воды с атмосферой, в которой парциальное давление двуокиси углерода невелико (0,03–0,1 %), последняя начинает выделяться с образованием отложений по реакции (*е*), но это происходит уже за пределами газоочистки (в отстойных сооружениях, градирнях, насосных станциях).

Изменение химического состава воды по ходу продувки представлено в табл. 2.

Эти данные свидетельствуют о том, что во время продувки может наступить момент, когда все ионы OH^- вступают в реакцию с HCO_3^- , образуя CO_3^{2-} . В этот момент вся

щелочность является карбонатной, то есть представленной ионами CO_3^{2-} . При дальнейшем растворении CO_2 часть карбонатной щелочности переходит в бикарбонатную (реакция д). Но именно в тот период, когда вся щелочность представлена ионами CO_3^{2-} , интенсивность роста карбонатных отложений является максимальной, так как скорость образования карбоната кальция CaCO_3 на основании реакции (г) описывается уравнением кинетики второго порядка:

$$M_{\text{CaCO}_3} \approx K \cdot f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}], \quad (1)$$

где M_{CaCO_3} – масса карбоната кальция CaCO_3 , образующаяся в единицу времени на единице площади; K – константа скорости реакции.

Таблица 2. Состав воды во время плавки № 2694 17.04.03г. Начало плавки – 9.38, конец – 10.15

№ № проб	Время отбора проб	Жесткость общая, мг-экв/л	Са, мг-экв/л	Щелочность, мг-экв/л		Соле-содержание, г/л	pH	Взвешенные в-ва, мг/л
				ф/ф	общая			
1	9:41,8	13,0	12,8	8,8	9,4	2,7	11,35	965
2	9:43,0	13,2	13,2	9,2	9,8	2,9	12,0	965
3	9:44:24»	10,8	8,6	0,4	6,0	3,5	8,61	14906
4	9:45,4	6,0	5,8	0,1	4,4	3,8	8,61	14290
5	9:46,6	3,6	2,4	0,12	2,4	2,9	-	12680
6	9:47,8	5,2	4,2	2,2	2,8	2,6	-	13530
7	9:49	8,6	8,0	0,0	1,6	4,1	9,04	13640
8	9:50,2	11,6	11,2	0,0	8,6	3,7	8,06	13240
9	9:51,4	12,8	12,2	0,0	9,8	3,6	7,84	10680
10	9:52,6	12,4	12,0	0,0	10,2	3,6	7,80	8150
11	9:53,8	14,0	13,8	0,0	11,0	3,6	7,84	8460
12	9:55	13,0	13,0	0,0	11,6	3,6	7,72	7270
13	9:56,2	14,0	14,0	0,0	11,6	3,7	7,76	6750
14	9:57,4	13,0	13,0	0,0	11,8	3,6	7,71	4035
15	9:58,6	14,4	13,6	0,0	12,4	3,6	7,67	5530
16	9:59,8	6,8	6,0	0,0	11,0	3,6	7,71	4815
17	10:01	6,6	6,6	0,1	6,0	3,7	7,51	3255
18	10:02,2	5,2	5,2	0,8	1,4	3,9	7,54	1865
19	10:03,4	11,6	9,2	6,7	7,0	3,1	11,8	910
20	10:04,6	10,2	9,8	7,6	7,8	2,6	11,78	545
Ср. значение		10,3	9,73					6645
Исх. вода		13,8	12,8	7,8	8,4		11,2	

Примечание: пробы 1, 2 отобраны до начала продувки, пробы 19, 20 – после окончания продувки.

Таблица 1. Уравнение реакций, сопровождающих процесс образования карбонатных отложений

Реакция	Примечания
а) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$	Переход CO_2 из газа в воду
б) $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	
в) $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	
г) $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow$	Образование кристаллов CaCO_3 в объеме воды и отложений на стенках газоочистки
д) $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	Частичное растворение кристаллов CaCO_3
е) $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Образование отложений в отводящих шламопроводах, флокуляторах, градирнях

Если принять, что ввиду медленного растворения частиц сухой извести в воде известь, перешедшая из газа в воду одновременно с CO_2 , участия в реакции (а) почти не принимает, то содержание в воде ионов Ca^{2+} и ионов CO_3^{2-} , образующихся в результате реакций а, б, в, определяется только общей щелочностью осветленной воды. Действительно, щелочность воды, подаваемой на газоочистку, при $\text{pH} \geq 9$ обусловлена наличием ионов CO_3^{2-} и OH^- ($\text{Щ} \approx 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$). Но ионы OH^- по реакции (в) в эквивалентном количестве замещаются ионами CO_3^{2-} . Таким образом:

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{макс}} = 0,5 \cdot \text{Щ}.$$

Можно показать, что более точно [1]:

$$M_{\text{CaCO}_3} = k S_{\text{CaCO}_3} \cdot (\text{DFI} - 1), \quad (2)$$

где

$$\text{DFI} = \frac{f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{макс}}}{S_{\text{CaCO}_3}}$$

S_{CaCO_3} – произведение растворимости CaCO_3 ;

k – константа.

При больших значениях DFI:

$$M_{\text{CaCO}_3} \sim \text{DFI}. \quad (3)$$

(Знак «~» означает, что M_{CaCO_3} пропорционально величине DFI).

Наконец, если принять во внимание, что коэффициенты активности в возможном диапазоне изменения $[\text{Ca}^{2+}]$ и Щ меняются значительно медленнее,



чем $[Ca^{2+}]$ и Ψ , то при погрешности около 10 % можно принять: $f_{Ca^{2+}} = const$; $f_{CO_3^{2-}} = const$. Тогда:

$$M_{CaCO_3} \sim [Ca^{2+}] \cdot \Psi. \quad (4)$$

Зависимости (1, 2, 3, 4) получены с учетом ряда допущений. Так, при выводе формул (2) и (3) не учитывалось снижение концентрации ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} в каплях воды за счет образования кристаллов $CaCO_3$ в объеме воды к тому моменту, когда капли достигают створок. Но оценить эту величину чрезвычайно трудно. Поэтому при последующем анализе в первом приближении будем основываться на формулах (2) и (3) без учета уменьшения концентрации Ca^{2+} и CO_3^{2-} за счет образования кристаллов.

Следует также отметить, что количество CO_2 , растворяющееся в воде и переходящее в CO_3^{2-} , меняется в ходе плавки, и в уравнение (2) следовало бы подставить некую среднюю концентрацию ионов $[CO_3^{2-}]$ за время продувки. Но это также трудно выполнимо. Поэтому при проверке адекватности формулы (2) мы будем принимать, что $[CO_3^{2-}] \approx 0,5 \cdot \Psi$, то есть будем считать, что концентрация CO_3^{2-} равна своему максимальному значению.

Наконец, зависимости (1), (2) справедливы, если в качестве $[Ca^{2+}]$ и $[CO_3^{2-}]$ приняты концентрации свободных ионов кальция и карбонатионов, не входящих в комплексы и недиссоциированные молекулы. Заметим, что количество свободных ионов меньше (и при этом иногда весьма значительно) общей концентрации ионов. Но концентрацию свободных ионов определить довольно сложно, тем более, что константы устойчивости комплексов в

справочной литературе приводятся только для температуры 20–30 °С [3, 4]. Поэтому, при отсутствии данных о константах устойчивости при более высоких температурах и невозможности вследствие этого определить концентрацию свободных ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} , мы будем использовать в выражениях (1), (2) значения общей концентрации ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} , определенные аналитически. Выражения (1–4) следует при этом рассматривать, как приближенные эмпирические формулы, которые подлежат в дальнейшем проверке и уточнению. Тем не менее, зависимости (1, 2, 3, 4) позволяют объяснить и прогнозировать некоторые особенности работы газоочисток ККЦ, связанные с изменением режима работы цеха и технологии производства, а также с обработкой воды.

Проверка адекватности формул (2) и (3) осуществлялась на материале наблюдений за работой газоочисток и обратного цикла водоснабжения ККЦ ОАО «Азовсталь». На металлургическом комбинате регулярно фиксируются расходы конвертерного газа, и производятся анализы осветленной воды обратного цикла. Скорость роста отложений на створках не фиксируется, но очевидно, что между этой величиной и скоростью снижения расхода газа имеется прямая зависимость, хотя не обязательно прямопропорциональная. Поэтому, для подтверждения формул (2) и (3) проверялось наличие связи между DFI и снижением расхода газа за одну плавку ΔQ . На рис. 3 представлены данные по зависимости ΔQ от DFI для конвертера № 1. Они определяются выражением:

$$\Delta Q = 7,858 \cdot 10^{-6} \cdot DFI - 0,1142 \quad (5)$$

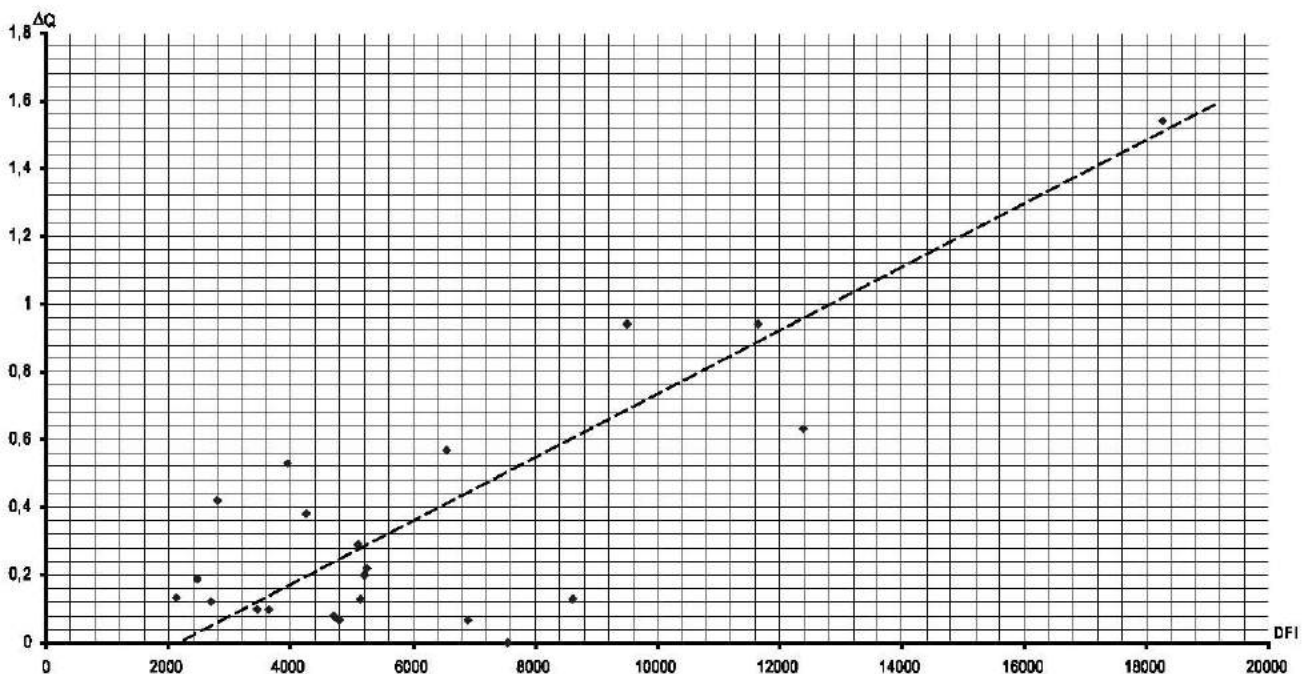


Рис. 3. Зависимость ΔQ от DFI для конвертера № 1

с довольно высоким коэффициентом корреляции $r = 0,822$. Таким образом, зависимость $\Delta Q = f(DFI)$ близка к линейной. Конечно, это еще не является подтверждением адекватности модели роста карбонатных отложений, выраженной формулой (2). Можно лишь сказать, что уравнение (2) в настоящий момент не противоречит данным эксплуатации. Истинность формул (2) и (3) должна быть проверена в ходе целенаправленных наблюдений и испытаний. Пока же примем соотношение

$$\Delta Q \sim M_{CaCO_3} \sim DFI$$

в качестве рабочей гипотезы и используем его при рассмотрении ряда вопросов, связанных с образованием в газоочистке карбонатных отложений и методами их предотвращения. Рассмотрим некоторые из них.

На металлургическом комбинате «Азовсталь» в оборотном цикле газоочисток ККЦ (рис. 4) в июле–августе 2002 г. произошло довольно резкое изменение средних значений $[Ca^{2+}]$ и Щ, соответствующее увеличению DFI в 2,6 раз. С этого же момента, по утверждению службы экс-

плуатации, наблюдается значительный рост интенсивности отложений, который привел к существенному сокращению периода между чистками створок. В соответствии с формулами (2) и (3) этого и следовало ожидать.

Можно ориентировочно определить, как повлияет уменьшение выноса извести (например, за счет подачи части ее на лом) на интенсивность образований отложений. Целесообразно допустить, что содержание Ca^{2+} в оборотной воде пропорционально количеству выносимой в газоочистку извести. Содержание в воде ионов OH^- в г-экв/л должно быть равно содержанию Ca^{2+} в соответствии со следующей реакцией: $CaO + H_2O = Ca^{2+} + 2HO^-$. (В действительности содержание ионов OH^- несколько меньше, чем Ca^{2+} . Это можно объяснить тем, что часть ионов OH^- нейтрализуется за счет поглощения SO_2).

Тогда, если вынос извести уменьшить в k раз, то произведение $[Ca^{2+}] \cdot Щ$, а с ним (приблизительно) и интенсивность отложений уменьшится на k^2 раз (4). Так, если в результате подачи на лом вынос извести уменьшится на

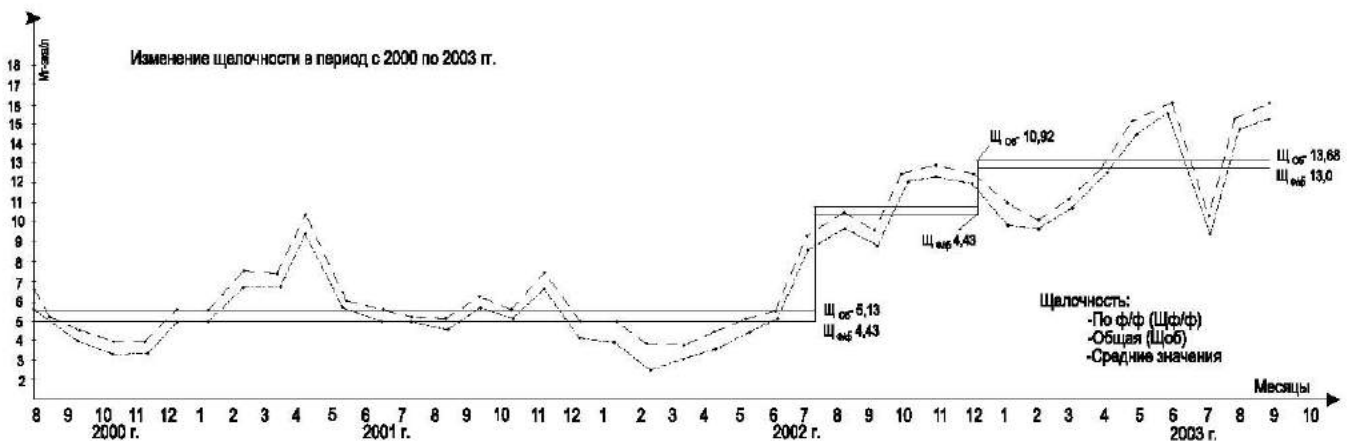
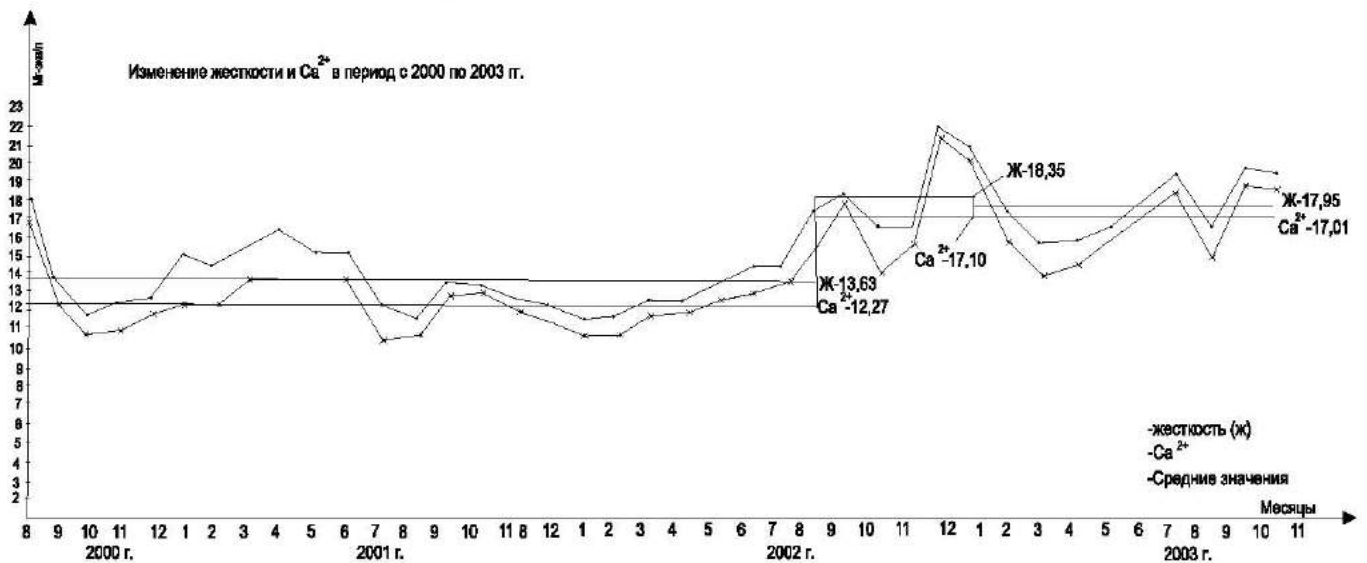


Рис. 4. Среднемесячные значения жесткости кальция, общей и гидратной щелочности воды оборотного цикла ККЦ ОАО «МК «Азовсталь»



30 %, то есть в 1,41 раза, интенсивность образования карбонатных отложений снизится в $1,41^2 \approx 2$ раза.

С учетом вышеизложенного можно определить, как уменьшатся периоды между чистками створок трубы Вентури второй ступени при увеличении числа плавов.

В качестве примера рассмотрим цех, который производит 400 плавов в месяц (первый режим) и каждый месяц (через 30 суток) останавливается для чистки газоочистки. Если количество плавов увеличить в 2 раза, то есть до 800 плавов (второй режим), то количество выносимой извести, и вместе с тем и содержание в воде кальция и щелочность увеличатся также в 2 раза, а интенсивность образования отложений увеличится в $2^2=4$ раза. Следовательно, осуществлять чистку газоочисток придется в 4 раза чаще, то есть через 100 плавов. Но если при работе цеха в прежнем режиме 100 плавов выплавлялись в течение 7,5 суток, то при новом режиме – в течение 3,75 суток, то есть в 2 раза меньше. Таким образом, при увеличении числа плавов в 2 раза календарный период между чистками сократится в $2^2=8$ раз по сравнению с первым режимом. В общем случае увеличение количества плавов в n раз может привести к сокращению календарного периода между чистками в n^2 раз.

Это рассуждение в определенной мере (хотя, возможно, не полностью) объясняет тот факт, что в ККЦ МК «Азовсталь» при увеличении количества плавов, производимых в течение суток, необходимость в чистке створок трубы Вентури «неожиданно» возросла.

Таким образом, если предприятие предполагает увеличить количество плавов в ККЦ, следует быть готовым к тому, что период между чистками газоочисток от отложений (при прочих равных условиях: прежнем качестве, количестве и способе присадки подаваемой в течение плавки извести) непропорционально резко сократится.

Зная механизм образования отложений на створках труб Вентури, можно предположить, что дополнительное к форсуночному пленочное орошение створок (как показано в правой части рис. 2) может значительно снизить интенсивность образования отложений.

Известно, что пленочное орошение рекомендуется в тех случаях, когда процесс очистки газа связан с образованием отложений [2]. Применительно к рассматриваемому случаю этот эффект на основании реакций а, б, в, г можно объяснить следующим образом. Если бы пленка не срывалась газом, на ее поверхности образовались бы ионы CO_3^{2-} , но чтобы на створке нача-

ли образовываться отложения, эти ионы должны за счет диффузии пройти путь, равный толщине пленки и достигнуть поверхности створки. Естественно, что концентрация ионов CO_3^{2-} у стенки будет значительно меньше той максимальной, которая входит в уравнения (2) и (3), что и приведет к соответствующему уменьшению отложений. В реальных условиях основная масса воды срывается газом, но оставшийся тонкий слой все же создает определенное сопротивление для проникновения ионов CO_3^{2-} к поверхности створки, снижая интенсивность роста слоя CaCO_3 .

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен и уточнен механизм образования отложений на створках регулируемых труб Вентури газоочисток конвертеров.

2. Теоретическим путем получено выражение для оценки скорости роста отложений на створках труб Вентури. На основе обработки данных эксплуатации газоочистки и оборотного цикла получена в виде уравнения регрессии зависимость снижения расхода газа за одну плавку от индекса движущей силы образования отложений (DFI), которая удовлетворительно согласуется с теоретической формулой.

3. На основе изучения механизма образования карбонатных отложений и полученной теоретической зависимости скорости роста отложений от DFI рассмотрен ряд практических вопросов, связанных с образованием карбонатных отложений в трубах Вентури газоочисток ККЦ. Обосновано применение форсуночно-пленочного орошения для уменьшения образования отложений на створках труб Вентури.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кучеренко Д. И., Гладков В. А. Обратное водоснабжение: (Системы водяного охлаждения). – М.: Стройиздат, 1980. – 168 с.
2. Юдашкин М. Я. Очистка газов в металлургии. – М.: Металлургия, 1976. – 384 с.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
4. Горонковский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. – Киев.: Наукова думка, 1987. – 830 с.

Поступила в редакцию 11.10.05

На підставі уявлень про утворення карбонатних відкладень у апаратах газоочистки як про реакцію другого порядку запропонована наближена залежність щодо швидкості зростання карбонатних відкладень. Це положення частково підтверджено обробкою даних, отриманих у результаті спостереження за роботою газоочистки киснево-конвертерного цеху і використано для прогнозу роботи газоочистки при зміні порядку довантаження вална у конвертер та збільшенні кількості плавки, а також під час застосування додаткового зрошення ступак труб Вентурі.

Based on the point that carbon deposition formation in gas purifications is a reaction of the second order, we suggest the approximate dependence of increasing carbon deposition rate. This position is in part confirmed with the data being obtained in the result of supervision of the gas purification performance in the oxygen — converter shop and used for forecasting gas purification work at changing the order of lime loading into a converter and increasing of melting number and also applying of an additional spray of Venturi tube doors.