

УДК 662.21:662.62

**Т.Г. ШЕНДРИК**, д.х.н., профессор, заведующий отделом,  
**В.В. СИМОНОВА**, к.х.н., старший научный сотрудник, **Д.И. ДЕДОВЕЦ**, аспирант  
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк

## ПУТИ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ ШЛАКОВАНИЯ ПРИ СЖИГАНИИ ШЛАМОВ И АНТРАЦИТОВОГО ШТЫБА В УСЛОВИЯХ РАБОТЫ КОТЛА ЦКС СТАРОБЕШЕВСКОЙ ТЭС

Методами рентгенофазового анализа (РФА), дериватографии, прессования исследованы антрацитовый штыб (АШ) и угольные шламы, сжигаемые в котле ЦКС Старобешевской ТЭС. Установлены причины зашлаковывания охладителей золы: образование легкоплавких эвтектик из минеральных компонентов топлива, слипание мелких частиц угля в крупные агрегаты и попадание их в охладители золы, плавление зольных компонентов в золоохладителе за счет экзотермической реакции горения угольных агрегатов в потоке подаваемого воздуха. Для предотвращения шлакования рекомендованы сушка сырья до влажности 3 %, измельчение сырья до размеров частиц не более 2 мм, быстрое охлаждение зольных частиц их смешением с уже охлажденным потоком золы или за счет увеличения подачи холодного воздуха в первую зону золоохладителя.

**антрацитовый штыб, шламы, сжигание, золоохладитель, шлакование**

Использование в теплоэнергетике высокозольных углей, антрацитовых штыбов и угольных шламов приводит к нарушению проектных режимов работы котельных установок и порождает ряд технологических проблем. Одной из таких проблем является зашлаковывание поверхностей нагрева и систем золоулавливания [1], что приводит к увеличению числа внеплановых остановок котлов для проведения штатных процедур очистки.

Такие проблемы возникли на Старобешевской ТЭС при работе котла с циркулирующим кипящим слоем (ЦКС). Предполагалось, что он будет эффективно сжигать высокозольные ( $A^c = 30\text{--}50\%$ ) угли и угольные шламы обогатительных фабрик, а система охладителя кипящего слоя будет работать в проектном режиме. Пробные пуски котла показали, что в системе охладителя золы возникает зашлаковывание, которое является причиной частых внеплановых остановок для проведения очистки. Зольный остаток подается в золоохладитель через клапан в импульсном режиме, взвешивается потоком воздуха, подаваемым снизу через сопла, затем зола охлаждается в системе теплообменников. Как в соплах, так и в системе теплообменников происходит интенсивное зашлаковывание.

Основываясь на литературных данных [1–9], можно предположить, что основными причинами, вызывающими образование трудноудаляемых шлаковых отложений при сжигании углей, являются:

- наличие легкоплавких и легколетучих минеральных компонентов (щелочных металлов, железа), образующих при сжигании легкоплавкие эвтектики и создающих первичный шлаковый слой, на который налипают тугоплавкие компоненты золы;
- присутствие в углях соединений кальция, образующих при сжигании оксид кальция, участвующий впоследствии в процессе сульфатизации и упрочнения зольных образований;
- выделение при нагревании угля смолистых веществ, которые обволакивают минеральные частицы и при столкновении с какой-либо поверхностью приклеиваются к ней и закоксовываются;
- причины, связанные с подготовкой сырья к сжиганию, с конструктивными особенностями котлов и организацией процесса сжигания и удаления золы.

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

В работе использовались две методики озоления углей – по ГОСТ 11022-95 (ИСО 1171-97) при температуре 800 °С и по методике, аналогичной вышеуказанному ГОСТу, но при температуре озоления 600 °С и времени озоления – 3 часа. Перед озолением определялась аналитическая влажность углей по ГОСТ 11014-89 (ИСО 589-81).



Для идентификации минералов, присутствующих в угле, водорастворимых веществах из углей и в зольных остатках, использовался метод РФА. Запись дифрактограмм проводилась на приборе ДРОН-1УМ (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , 40 kV, 20 mA). По угловому положению пиков рассчитывались межслоевые расстояния  $d_{002}$ , характерные для каждого из обнаруженных минералов. Минеральные компоненты идентифицированы по величинам межслоевых расстояний на основе базы данных <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus>.

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

Изучены 8 образцов топлив, характеристики которых даны в табл. 1, 2 (данные предоставлены Старобешевской ТЭС).

Образцы представляли собой однородные порошки с частицами размером до 5 мм, крупные блестящие и матовые частицы угля (от 5 до 30 мм), а также порошки, содержащие комки агрегированных мелких частиц от 7 до 90 мм (в некоторых образцах – более 40 %). Крупные комки, присутствующие в шламах, образуются вследствие:

- повышенной склонности к агрегации в присутствии кислородных функциональных групп, которые интенсивно образуются при окислении шламов в отстойниках кислородом воздуха [10];
- наличия молекул флотореагентов (ПАВ) на поверхности частиц топлива [11];
- повышенной влажности мелких частиц.

Высокая склонность представленных образцов к адгезии (слипанию) доказана экспериментами по прессованию под давлением 10–20 МПа. После извлечения из пресс-формы образцы либо рассыпались, либо сохраняли цилиндрическую форму (рис. 1). Установлено, что

брикеты, полученные из угольных образцов с 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.



Рисунок 1 – Спрессованные образцы топлив различной влажности

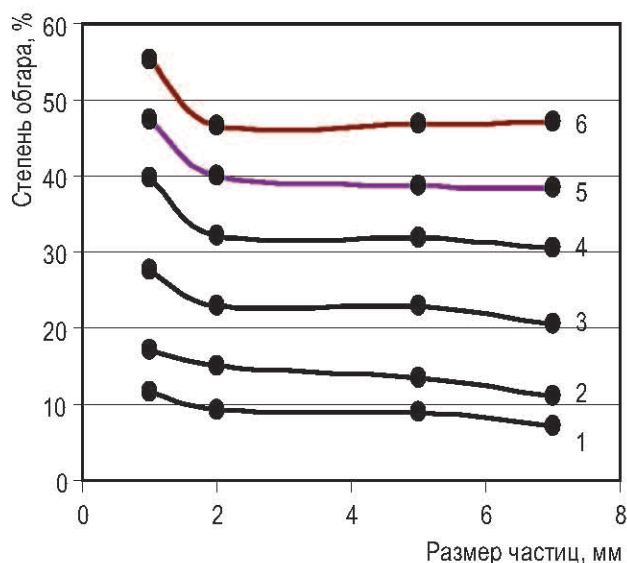
Исходя из предположения, что крупные частицы угля, а также агрегированные мелкие частицы могут выпадать из зоны горения и попадать в золоохладители, было изучено влияние размера угольных частиц на степень обгара пробы при выдерживании образцов угля в воздушной атмосфере при температуре 800 °С. Данное исследование выполнено на образце У-8, который был рассеян на фракции  $\leq 1$ , 1–3, 3–7,  $\geq 7$  мм. Степень обгара рассчитывалась 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

Таблица 1 – Технический анализ углей, %

Индекс пробы	$C^{daf}$	$H^{daf}$	$N^{daf}$	$O^{daf}$	$W_r$	$W^a$	$A^d$	$S_r$	$Q^{daf}$ кДж/кг
У-1	95,46	1,53	0,45	2,50	10,3	3,9	31,4	1,80	7252
У-2	97,25	1,72	0,47	0,56	10,6	4,1	31,9	1,24	7965

Таблица 2 – Химический состав золы, %

Индекс пробы	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\Sigma$
У-1	50,17	11,05	0,96	0,21	25,51	2,55	1,62	4,94	1,11	2,15	0,009	
У-2	49,98	9,82	0,94	0,09	26,02	3,35	1,91	4,42	1,04	2,53	0,023	
У-3	50,36	11,96	0,89	0,15	21,37	4,75	2,26	2,84	1,00	4,71	0,006	100,29
У-7	48,23	10,00	0,95	0,14	22,46	5,54	2,12	3,34	1,17	5,87	0,0035	99,82
У-8	49,28	09,75	0,96	0,13	23,39	5,60	1,66	3,03	1,17	5,47	0,011	100,44
У-9	53,24	13,08	0,98	0,09	22,88	2,02	1,39	3,00	1,12	1,63	0,003	100,22
У-10	45,82	18,39	0,85	0,21	24,22	1,88	1,17	5,40	0,80	1,54	0,003	100,28
У-13	51,87	10,22	1,00	0,08	25,86	2,41	2,05	2,97	1,70	1,97	0,0135	100,50



**Рисунок 2 – Зависимость степени обгара от размера частиц угольной пробы при различном времени выдержки в атмосфере воздуха**

1 – 15 мин; 2 – 20 мин; 3 – 35 мин; 4 – 50 мин; 5 – 75 мин; 6 – 90 мин

следовало ожидать, хуже всего сгорают крупные частицы, что особенно заметно при малом времени сжигания.

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

По величинам межслоевых расстояний в исследованных угольных образцах идентифицирован ряд легкоплавких минералов (ангидрит, глауберит и гематит), которые способны образовывать легкоплавкие эвтектики с другими минералами. Кроме того, в угольных образцах присутствует легколетучий минерал галит, пары которого оседают на холодной поверхности с образованием липкого слоя, склеивающего более тугоплавкие разнородные минералы и аморфные зольные компоненты, а также выявлен кальцит, который при сплавлении с железосодержащими минералами способствует образованию легкоплавких эвтектик.

При исследовании водорастворимых веществ, выделенных из представленных топлив, дополнительно идентифицированы минералы (бассанит, ссомольнокит, сидерит, ханксит, арканит), которые содержат железо, калий и кальций, обычно понижающие температуру плавления минеральных эвтектик. Таким образом, состав минеральных компонентов сырья создает предпосылки для формирования легкоплавких эвтектик, которые способствуют образованию крупных слипшихся спеченных кусков золоугольных остатков.

Дополнительным доказательством присутствия легколетучих минеральных компонентов являются данные по озолению угольных образцов при разных температурах: 800 °С и 600 °С (табл. 3). Озоление при 600 °С позволяет избежать испарения легкоплавких минералов при сжигании образца в муфельной печи по сравнению с озолением по стандартной методике (800 °С) [12].

**Таблица 3 – Влажность (W<sup>a</sup>) и зольность (A<sup>d</sup>) углей**

Образец	W <sup>a</sup> , %	A <sup>d</sup> <sub>600</sub> , %	A <sup>d</sup> <sub>800</sub> (ГОСТ), %	ΔA <sup>d</sup> , %
У-1	10,18	40,8	33,5	7,3
У-2	11,38	38,7	34,9	3,8
У-3	1,39	28,4	18,4	10,0
У-7	1,76	38,7	30,6	8,1
У-8	2,14	42,0	40,9	1,1
У-9	2,01	30,7	25,8	4,9
У-10	1,66	37,3	35,3	2,0
У-13	1,96	38,5	38,0	0,5

Повышение температуры озоления 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 образования шлаковых отложений свидетельствуют также данные расчетов фактора загрязнения, позволяющего количественно оценить способность зольных компонентов угля к шлакованию [13]. Фактор загрязнения

$$f = (B/A) \cdot Alk, \tag{1}$$

где  $B = \sum Fe_2O_3, CaO, MgO, Na_2O, K_2O, \%$ ;

$A = \sum SiO_2, Al_2O_3, \%$ ;

$Alk = \sum Na_2O, K_2O$ .

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]).

Также изучен минеральный состав образцов зольных остатков из охладителя золы и охладителя кипящего слоя. В этих образцах установлено присутствие минералов, которые содержатся и в углях (кварц, гематит, кальцит, глауберит). Дополнительно идентифицированы магнетит, известь и ультрамарин, относящиеся к группе тугоплавких минералов.

Были также исследованы наиболее часто встречающиеся однородные включения, препарированные из прочного золowego конгломерата, извлеченного из золо-



охладителей при их очистке. Эти включения представлены кварцем и шпинелью (непрочный спекшийся кусок из мелкодисперсных угольных частиц), кварцем и ссомольнокитом (очень твердый черный кусок, при размалывании – темно-серый), гематитом, муллитом, ссомольнокитом (темно-коричневые гладкие очень твердые крупные частицы), силикатами железа, магния, алюминия (светло-коричневые твердые прямоугольные частицы), кварцем и гематитом (белые прямоугольные твердые частицы).

На всех дифрактограммах зольных остатков присутствует органическое гало, что свидетельствует о наличии в золе золоохладителей несгоревших угольных частиц. Также идентифицированы различные тугоплавкие минералы, которые образуются при высоких температурах, достигаемых, вероятно, при горении угля, попавшего в золоохладитель. В результате сплавления различных минералов образуются стеклообразные продукты, представленные сложными силикатами алюминия, магния, железа.

По данным дериватографии, основное разложение образцов углей в присутствии воздуха происходит при температуре выше 500 °С и характеризуется относительно монотонной потерей массы вплоть до температуры 900 °С. Обращает на себя внимание значительная потеря массы угольными образцами при их нагревании до 600 °С (от 10,9 до 18,7 %). Это дает основание предполагать наличие примесей углей более низких стадий метаморфизма – спекающихся и коксующихся. Присутствие коксующихся углей обуславливает появление при горении смолистых веществ, которые могут закоксовываться, склеивать смеси минеральных компонентов и несгоревшего угля, т.е. способствовать агрегации шлаковых отложений в крупные конгломераты.

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

1. Наличие в исходном сырье крупных (более 7 мм) кусков угля и породы, которые, вероятно, не взвешиваются восходящим потоком циркулирующего воздуха, а быстро оседают в нижней части котла и через клапан попадают в золоохладитель.

2. 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).

3. Наличие в угольном сырье легкоплавких и летучих минералов, а также повышенное содержание соединений кальция и железа, которые могут образовывать лег-

коплавкие эвтектики, что может быть причиной сплавления крупных кусков и золоугольных агрегатов в прочные конгломераты.

4. 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.

5. Возникновение расплавов минеральных компонентов (в т.ч. и тугоплавких) вследствие повышения температуры (выше 1000 °С) из-за выгорания угля в потоке воздуха, подаваемого в золоохладители, что также способствует образованию монолитных и достаточно крупных золоугольных остатков.

На основании вышеизложенного предложены следующие пути решения проблемы зашлаковывания золоохладителей:

1. Подготовка исходного сырья перед сжиганием должна включать:

- а) сушку сырья до влажности менее 3 %;
- б) измельчение сырья до размеров частиц не более 2 мм;
- в) отсеивание 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.

2. Предотвращение образования крупных монолитных зольных агрегатов в золоуловителях может быть обеспечено быстрым охлаждением поступающих из котла частиц за счет их смешения с уже охлажденными частицами золы или за счет увеличения подачи холодного воздуха в первую зону золоохладителя.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Яценко, В.П.** Аналіз шлакуючих і забруднюючих властивостей індивідуального вугільного палива та його сумішей / В.П. Яценко // Проблеми загальної енергетики. – 2007. – № 16. – С. 96–100.
2. **Шарловская, М.С.** Влияние минеральной части сибирских углей на загрязнение поверхностей нагрева парогенераторов / М.С. Шарловская, А.С. Ривкин. – Новосибирск: Наука, 1973. – 242 с.
3. **Отс, А.В.** Процессы в парогенераторах при сжигании сланцев и канско-ачинских углей / А.В. Отс. – М.: Энергия, 1977. – 312 с.
4. **Заворин, А.С.** Феноменологические модели образования натрубных отложений в котлах / А.С. Заворин, Ю.Я. Раков

- // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308, № 1. – С. 144–150.
5. Утемесов, М.А. Низкотемпературное шлакование / М.А. Утемесов, Р.М. Утемесов // Известия Алтайского государственного университета. – 2001. – № 1 (19). – С. 121–124.
  6. Горшков, В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений: уч. пособие для вузов по специальности: «Химическая технология неметаллических и силикатных соединений» / В.С. Горшков, В.Г. Соболев, Н.Ф. Федоров. – 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. Пайков, И.В. Бесценный // Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика. – 2009. – Вип. 1. – С. 129–148.
  8. Djekic, V.S. Slagging and fouling of large power plant boilers burning lignite / V.S. Djekic, S.Z. Micevic, G. Panagiotidis // Сб. докл. 7 Всерос. конф. Горение твердого топлива, Новосибирск, 10–13 ноября 2009. – Новосибирск: Изд-во Ин-та 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. Кухаренко, Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли / Т.А. Кухаренко. – М.: Недра, 1972. – 216 с.
  11. Саранчук, В.И. Флотирование углей реагентами из продуктов коксохимии / В.И. Саранчук, И.А. Аровин, Л.Я. Галушко. – Донецк: Східний видавничий дім, 2006. – 192 с.
  12. Симонова, В.В. Минеральные компоненты соленых углей и их превращение в окислительных условиях / В.В. Симонова, Т.Г. Шендрик // Химия твердого топлива. – 1995. – № 6. – С. 81–87.
  13. Шендрик, Т.Г. Соленые угли / Т.Г. Шендрик, В.И. Саранчук. – Донецк: Східний видавничий дім, 2003. – 295 с.

*Поступила в редакцию 15.04.2010*

Метадами рентгенофазового аналізу [РФА] дериватографії, пресування досліджено антрацитовий штиб (АШ) та вугільні шлами, які спалюються у котлі ЦКС Старобешевської ТЕС. Установлено причини зашлаковування охолоджувачів золи: утворення легкоплавких евтектик з мінеральних компонентів палива, злипання дрібних часток вугілля у крупні агрегати та попадання їх в охолоджувачі золи, плавлення зольних компонентів у золоохолоджувачі за рахунок залотермічної реакції горіння вугільних агрегатів у потоці повітря, що подається. Для попередження шлакування рекомендовані сушіння сировини до вологості 3 %, подрібнення сировини до розміру часток не більше 2 мм, швидке охолодження зольних часток їх змішуванням із вже охолодженим потоком золи або за рахунок збільшення подачі холодного повітря в першу зону зола охолоджувача.

Anthracite culm and slurry coal incinerated in fluidized-bed boiler at Starobeshevskaya TPP were investigated by X-ray phase analysis (XPA), derivatography, pressing methods. Causes of ash coolers slagging were determined, namely formation of fusible eutectics from mineral components of fuel, adhesion of small coal particles into large aggregates and their ingress into ash coolers, melting of ash components in ash coolers due to exothermic combustion of coal-fired units in air flow. To prevent scorifying we recommend to dry raw materials up to 3% moisture, to grind particles to the size not more than 2 mm, rapid cooling of ash particles by its mixing with already cooled ash flow or by increasing cold air flow into the first zone of ash cooler.