



УДК 621.311:621.182.94:628.168

М.А. БЛАЖКО, младший научный сотрудник,

А.Ю. КАПУСТЯК, научный сотрудник, **Ю.А. ШЛЯХОВА**, младший научный сотрудник

Государственное предприятие «Украинский научно-технический центр металлургической промышленности «Энергосталь» (ГП «УкрНТЦ «Энергосталь»), г. Харьков

ВЫБОР РЕАГЕНТА-ИНГИБИТОРА ДЛЯ ОБОРОТНОГО ЦИКЛА ЗОЛОШЛАМОНАКОПИТЕЛЯ ЛУГАНСКОЙ ТЭС

Установлено, что основные причины образования плотных солевых отложений в трубах Вентури, которыми оснащена система золоулавливания энергоблока № 10 Луганской ТЭС, – использование воды с высоким солесодержанием и ее повышенное испарение (более значительное, чем на других электростанциях). Изучен химический состав воды, подаваемой на газоочистку и выходящей из нее. Установлено, что отложения образованы в основном сульфатом кальция. Исследована ингибирующая способность ряда реагентов предотвращать формирование отложений сульфата кальция и уменьшать их прочность, чтобы облегчить удаление таких отложений механическим путем. Даны рекомендации по обработке воды ингибитором PuroTech RO-105.

Ключевые слова: отложения, ингибитор, золонакопитель, труба Вентури.

В системе золоулавливания энергоблока № 10 Луганской ТЭС наблюдаются значительные плотные солевые отложения в трубах Вентури и соплах Лаваля, для удаления которых необходимо периодически приостанавливать работу энергоблоков, что приводит к существенному сокращению выработки электроэнергии.

Типичная картина отложений в трубе Вентури показана на рис. 1.

Цель данной работы – определить состав отложений и выбрать ингибитор, позволяющий уменьшить интенсивность их образования и прочность, чтобы снизить трудоемкость их механического удаления.

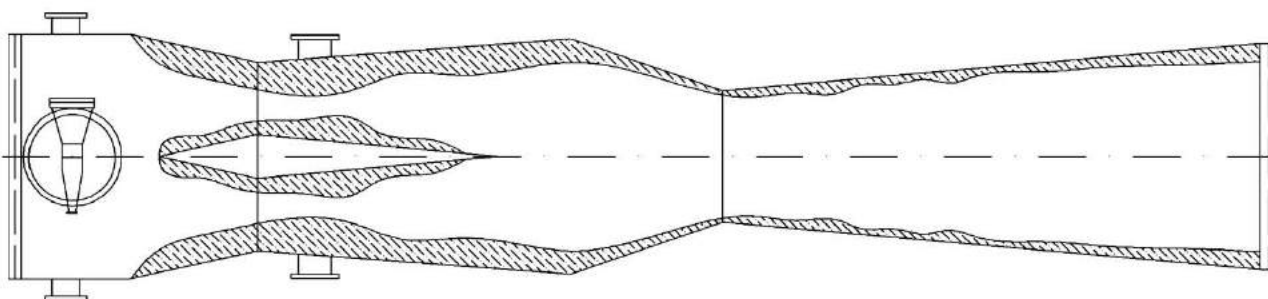


Рисунок 1 – Труба Вентури газоочистки энергоблока № 10 Луганской ТЭС:

▨ – места образования отложений

Как известно, в газоочистках электростанций могут иметь место карбонатные солевые отложения (CaCO_3), сульфатные (CaSO_4) и гидратные ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) [1]. Возможно также образование сульфитных отложений (CaSO_3) и силиката кальция (при наличии в исходной воде SiO_2).

Для выяснения причин образования отложений был определен химический состав воды, подаваемой из золонакопителя на газоочистку, а также воды, взятой из гидрозатворов системы золоудаления энергоблоков № 9, 10. Соответствующие данные (по состоянию на сентябрь 2012 г.) приведены в табл. 1, 2.

Как следует из табл. 2, существует тенденция к образованию гипсовых отложений в газоочистках энергоблоков № 9, 10 Луганской ТЭС. Производство концентраций

ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в воде, подаваемой на газоочистку, составляет около $1600 \text{ (мг-экв/дм}^3)^2$, а в воде после газоочистки – более $2400 \text{ (мг-экв/дм}^3)^2$, в то время как известно, что во избежание образования таких отложений нельзя допускать, чтобы это произведение превышало значения $1600 \text{ (мг-экв/дм}^3)^2$ и $2400 \text{ (мг-экв/дм}^3)^2$ на входе и выходе соответственно [1].

В системах золоулавливания энергоблока № 10 испаряется больше воды, чем на энергоблоке № 9. Для определения количества испарившейся воды была использована методика, основанная на уравнении баланса хлоридов. Так как в дымовых газах отсутствуют компоненты с хлоридами, увеличение их концентрации в воде после газоочистки (по сравнению с содержанием в подаваемой воде) может происходить только за счет испарения. В связи с этим расход воды после газоочистки $Q_{\text{пр}}$ определяется из соотношения

$$Q_{\text{пр}} = Q_{\text{др}} \cdot \frac{C_{\text{др}}}{C_{\text{пр}}}, \tag{1}$$

где $Q_{\text{др}}$ – расход воды до газоочистки;
 $C_{\text{др}}$ – концентрация хлоридов в воде до газоочистки;
 $C_{\text{пр}}$ – концентрация хлоридов в воде после газоочистки.

На основании показателей химических анализов воды (табл. 1, 2) и дополнительных данных с использованием зависимости (1) было установлено, что на энергоблоке № 9 испаряется 24 % воды, подаваемой

Таблица 1 – Химический состав воды, подаваемой из золонакопителя на газоочистку

Показатель	Значение
Щелочность, мг-экв/дм ³	0,0 (ф/ф)/0,8 (общая)
Жесткость, мг-экв/дм ³	38,0
Хлориды (Cl ⁻), мг/дм ³	560,0
Сульфаты (SO_4^{2-}), мг/дм ³	1998,0
Кальций (Ca^{2+}), мг/дм ³	617,2
Магний (Mg^{2+}), мг/дм ³	75,4
SiO_2 , мг/дм ³	2,8
SiO_3^{2-} , мг/дм ³	35,9
HCO_3^- , мг-экв/дм ³	0,8
CO_3^{2-} , мг-экв/дм ³	0,0

Таблица 2 – Химический состав воды после газоочисток энергоблоков № 9, 10

№ гидрозатвора	t, °C	pH	Ж _{общ} , мг-экв/дм ³	Ж _{Ca²⁺} , мг-экв/дм ³	Cl ⁻ , мг/дм ³	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³
Энергоблок № 9						
1	34	4,4	50	41	760	3121
3	34	4,5	50	41	760	3161
5	40	3,9	54	41	840	3282
Среднее	36	4,3	52	41	787	3188
Энергоблок № 10						
1	42	4,1	55	45	860	3482
3	42	4,0	54	44	820	3362
5	43	4,1	57	46	870	3542
Среднее	42,3	4,1	55,3	45	867	3462



на газоочистку, а на энергоблоке № 10 – 29 %. Повышенная интенсивность испарения воды является одной из причин образования отложений в трубах Вентури.

Для определения их состава были разработаны методики, учитывающие специфические свойства веществ, образующих отложения. Перед растворением в воде фрагменты отложений из труб Вентури измельчали на шаровой мельнице, затем измельченный материал переносили в стаканы емкостью 1000 мл, заливали 800 мл дистиллированной воды комнатной температуры и интенсивно перемешивали в течение одного часа.

Если отложения образованы карбонатом, сульфитом или силикатом кальция (или всеми этими веществами в совокупности), но без участия сульфатов, они частично растворятся в воде, при этом содержание ионов кальция и щелочность должны совпадать. Если же отложения состоят из сульфатов кальция (или сульфитов, которые при окислении могут частично или полностью перейти в сульфаты), все образцы с малой массой растворятся без остатка, при этом концентрация кальция должна значительно превосходить щелочность раствора.

Полученные после перемешивания растворы пропускали через мембранные фильтры, которые взвешивали (после подсушивания) для определения массы нерастворившегося осадка. Затем определяли щелочность и содержание кальция в отфильтрованном растворе, отбирали из него пробу объемом 100 см³, пропускали ее через фильтр «синяя лента» и добавляли в нее 0,9 г нитрата бария. При этом выпадал осадок, содержащий в основном малорастворимый сульфат бария BaSO₄ (произведение растворимости 1,1·10⁻¹⁰) [2]. В данном случае щелочность раствора соответствовала количеству кальция, содержавшемуся в растворившемся карбонате кальция, а разность (Са – Щ) – количеству кальция, кото-

рое вошло в сульфат кальция. Одновременно определялась концентрация сульфата – по массе осадка BaSO₄.

На основании результатов исследований, представленных в табл. 3, можно сделать вывод, что основную массу отложений в трубах Вентури 1-й и 2-й ступеней составляет двухводный сульфат кальция CaSO₄·2H₂O.

Другая методика, разработанная в ходе проведенных исследований, заключалась в следующем: образцы отложений после измельчения в шаровой мельнице на сутки помещали в 10 мл концентрированной соляной кислоты, затем добавляли 100 мл дистиллированной воды, фильтровали раствор и определяли содержание кальция в фильтрате. Методика основана на учете растворимости карбоната, сульфита, силиката и сульфата кальция в кислоте: первые три вещества способны в ней раствориться, а сульфат кальция – нет. Проведенные исследования показали, что именно он и составляет основную массу отложений (80 % и более). Результаты эксперимента приведены в табл. 4.

С целью выбора ингибитора для предотвращения отложений сульфата кальция была проведена серия экспериментов. Их методика заключалась в следующем. Задавшись определенной концентрацией сульфата кальция в мг-экв/дм³, в одной группе стаканов готовили по 150 мл раствора хлорида кальция CaCl₂ в дистиллированной воде с концентрацией, равной двум, а в другой группе – по 150 мл раствора Na₂SO₄ в дистиллированной воде с такой же концентрацией. При слиянии растворов двух стаканов из разных групп получили 300 мл раствора CaSO₄ с концентрацией, равной единице. Перед слиянием в стаканы с раствором CaCl₂ добавили ингибитор накипеобразования с таким расчетом, чтобы после смешивания содержимого двух стаканов его концентрация в смеси составляла 10 мг/дм³. Затем стаканы нагревали

Таблица 3 – Результаты исследования образцов отложений

Место отбора	Масса образца, мг	Концентрация ингредиентов, мг-экв/дм ³			pH	Масса CaCO ₃ , мг	Масса CaSO ₄ ·2H ₂ O, мг (по Ca ²⁺)
		Ca ²⁺	Щелочность				
			ф/ф	общая			
Труба Вентури 1-й ступени	374	5,4	0	0,4	7,7	16	344
Труба Вентури 2-й ступени	692	9,95	0	0,65	7,5	26	640

Таблица 4 – Результаты исследования растворимости образцов отложений в кислоте

Место отбора образцов	Масса образцов, мг	Объем раствора после разбавления дистил. водой, мл	Содержание кальция, мг-экв/дм ³	Масса кальция в образце, мг	Масса CaCO ₃ , или CaSO ₃ , или CaSiO ₃	Доля CaCO ₃ + CaSO ₃ + CaSiO ₃ в осадке, %
Труба Вентури 1-й ступени	1480	120	3,9	94	235	16–19
					282	
					272	
Труба Вентури 2-й ступени	1358	110	4,8	106	265	20–23
					318	
					307	

на водяной бане до заданной температуры при интенсивном перемешивании смеси в течение часа, после чего воду фильтровали и определяли содержание кальция в фильтрате. Эффективность ингибитора оценивали по остаточной концентрации кальция в растворе: чем больше кальция и не выпавшего в осадок CaSO₄, тем эффективнее ингибитор.

Далее стаканы и мешалку промывали струей воды, наливали в стаканы дистиллированную воду, перемешивали ее, чтобы растворить оставшиеся отложения, и на основании результатов таких экспериментов проводили сравнительную оценку эффективности ингибитора. Полученные данные представлены в табл. 5.

В связи с тем, что описанная методика не учитывает содержание сульфата кальция в отложениях, ее видоизменили таким образом, чтобы в растворе наряду с сульфатом кальция (60 мг/дм³) присутствовал сульфит кальция CaSO₃ в концентрации, равной 10 % (в пересчете на мг-экв/дм³) концентрации CaSO₄. Данный раствор перемешивали при температуре 70 °С. Результаты экспери-

ментов приведены в табл. 6. Из нее следует, что эффективность ингибиторов по удержанию кальция в растворе незначительна (увеличение концентрации кальция по сравнению с исходной величиной произошло за счет испарения части воды из стаканов), однако интенсивность образования отложений при их применении снижается в несколько раз.

Для сравнения ингибирующей способности различных реагентов были проведены более подробные исследования с PuroTech 110, PuroTech RO-100, PuroTech RO-105. Как показали результаты экспериментов, которые приведены в табл. 7, несколько большей ингибирующей способностью обладает реагент PuroTech RO-105.

Для решения проблемы удаления со стенок труб Вентури уже образовавшихся отложений был проведен ряд экспериментов по определению степени влияния ингибиторов на их прочность. При планировании этих исследований были учтены результаты предыдущих экспериментов, которые показали, что накипь имеет в своем составе преимущественно сульфаты и сульфиты кальция.

Таблица 5 – Сравнение ингибирующей способности реагентов PuroTech 110 и PuroTech RO-105

Показатель	Без ингибитора (холостая проба)	Вид ингибитора и доза	
		PuroTech 110, 10 мг/дм ³	PuroTech RO-105, 10 мг/дм ³
Исходная концентрация CaSO₄ – 60 мг-экв/дм³			
Остаточное содержание Ca ²⁺ , мг-экв/дм ³	43	67	72
pH до эксперимента	8,9	8,6	8,6
pH после эксперимента	9,1	8,8	8,8
Количество отложений на стенке и мешалке, мг	2190	45	15
Исходная концентрация CaSO₄ – 120 мг-экв/дм³			
Остаточное содержание Ca ²⁺ , мг-экв/дм ³	35	47	52
pH до эксперимента	8,8	8,5	8,4
pH после эксперимента	9,7	8,7	8,6
Количество отложений на стенке и мешалке, мг	1635	1335	60

Таблица 6 – Показатели ингибирующей способности реагентов PuroTech 110 и PuroTech RO-100

№ эксперимента	Холостая проба	Количество кальция в растворе после перемешивания в течение одного часа, мг-экв/дм ³ , при различных ингибиторах		Холостая проба	Количество отложений солей кальция, смытое со стаканов и лопастей, мг, при различных ингибиторах	
		PuroTech 110, 10 мг/дм ³	PuroTech RO-100, 10 мг/дм ³		PuroTech 110, 10 мг/дм ³	PuroTech RO-100, 10 мг/дм ³
		1	64		78	78
2	72	74	74	19,5	2,8	2,7

Таблица 7 – Сравнение ингибирующей способности различных реагентов

№ эксперимента	Количество кальция в растворе после перемешивания в течение одного часа, мг-экв/дм ³ , при различных ингибиторах (доза 10 мг/дм ³)			Количество отложений солей кальция, смытое со стаканов и лопастей, мг, при различных ингибиторах (доза 10 мг/дм ³)		
	PuroTech 110	PuroTech RO-100	PuroTech RO-105	PuroTech 110	PuroTech RO-100	PuroTech RO-105
1	74	70	72	5,5	5,4	5,4
2	70	70	78	5,4	5,3	5,4
3	71	68	71	8,0	8,0	5,5
Среднее	71	70	73	6,3	6,2	5,5



В одних стаканах приготовили растворы Na_2SO_4 и Na_2SO_3 (в соотношении 4:1), в других – CaCl_2 с добавлением ингибиторов. После слияния растворов осадок, содержащий CaSO_4 и CaSO_3 , фильтровали на вакуумной воронке с получением «таблетки» (диаметром 25 мм и толщиной 7–8 мм), которую подсушивали и затем подвергали разрушению под нагрузкой. Результаты одного из таких экспериментов приведены в табл. 8.

Таблица 8 – Стойкость образцов по отношению к нагрузке

Вид ингибитора в образце	Нагрузка, г													
	1	2	3	4	5	10	20	40	50	60	70	80	90	100
Холостая проба	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
PuroTech RO-100	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
PuroTech 110	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
PuroTech RO-105	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-

Исследования показали, что образец без ингибиторов выдерживает нагрузку в 200 г и более, а образцы, содержащие ингибиторы, имеют в несколько раз меньшую прочность.

Разумеется, точно воспроизвести в лабораторных условиях процесс образования отложений в трубах Вентури невозможно. Испытанные образцы во много раз менее прочные, чем отложения, образующиеся в промышленных условиях. Однако описанные выше исследования позволяют рекомендовать проведение опытно-промышленных испытаний по применению ингибиторов с целью снижения прочности отложений, образующихся в трубах Вентури.

Установлено, що основні причини утворення твердих солевих відкладень у трубах Вентури, якими оснащена система золовловлювання енергоблоку № 10 Луганської ТЕС, – використання води з високим солемістом та її підвищене випаровування (значніше, ніж на інших електростанціях). Вивчено хімічний склад води, яка подається на газоочистку і виходить із неї. Установлено, що відкладення утворені здебільшого сульфатом кальцію. Досліджено інгібруючу здатність ряду реагентів запобігати формуванню відкладень сульфату кальцію і зменшувати їх міцність, щоб полегшити видалення таких відкладень механічним шляхом. Надано рекомендації щодо обробки води інгібітором PuroTech RO-105.

Результаты исследований показали целесообразность использования для стабилизационной обработки воды ингибитора накипеобразования PuroTech RO-105 (в дозе 10 мг/дм³). Данная рекомендация реализована в установке (введена в эксплуатацию в октябре 2012 г.) по обработке воды, подаваемой на газоочистку энергоблока № 10,

ВЫВОДЫ

1. Изучен химический состав воды после газоочисток Луганской ТЭС. Установлено, что она значительно пересыщена сульфатом кальция.

2. Отмечено образование плотных солевых отложений в трубах Вентури. С использованием специально разработанных методик установлено, что большая часть отложений состоит из сульфата кальция.

3. В результате проведенных исследований по выбору реагентов для предотвращения формирования плотных солевых отложений определен наиболее эффективный ингибитор – PuroTech RO-105, который рекомендуется применять для обработки воды в дозе 10 мг/дм³.

4. Описанный метод обработки воды внедрен в производство.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Чеканов Г.С. Образование и устранение отложений в системах гидрозолоудаления / Г.С. Чеканов, В.А. Зорин. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 173 с.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 446 с.

Поступила в редакцию 11.07.2013

It is established that basic reasons of dense salt deposit formation in Venturi tubes of ash collecting system at power generating unit No.10 of Luhansk thermal power station are: the use of water with high salinity and its increased evaporation (more than at other power plants). Chemical composition of water supplied to gas purification and withdrawal therefrom is studied. It is established that deposits are formed mainly from calcium sulfate. Inhibitory ability of some reagents to prevent formation of calcium sulfate deposits and reduce their strength with the aim to facilitate removal of such deposits by mechanical way is investigated. Recommendations on water treatment with PuroTech RO-105 inhibitor are given.