

УДК 621.187.121

В.І. ГАРАЩЕНКО, канд. техн. наук, доцент, **І.Г. СКРИПНИК**, канд. хім. наук, доцент, **О.В. ГАРАЩЕНКО**, аспірант
Національний університет водного господарства та природокористування (НУВГП), м. Рівне

ДИСПЕРСНО-ФАЗОВИЙ СКЛАД ЗАБРУДНЮЮЧИХ ДОМІШОК ПРИ МАГНІТНОМУ ОЧИЩЕННІ ВОДНИХ СИСТЕМ ТЕПЛОВИХ ЕЛЕКТРОСТАНЦІЙ

Наведено результати досліджень з визначення дисперсно-фазового складу домішок при магнітному очищенні водних систем теплових електростанцій. Показано, що у водах електростанцій є велика кількість вискодисперсних домішкових частинок розміром 0,05–0,5 мкм. Установлено, що відкладення на внутрішніх поверхнях барабанних котлів на 50 % і більше складаються з оксидів заліза.

Ключові слова: магнітне очищення, дисперсність забруднюючих домішок.

На теплових електростанціях технологічні водні системи (зворотній і турбінний конденсати, живильна вода), об'єми яких сягають ~30 тис. м³/добу, забруднені різного роду домішками, значна частина яких складається з залізовмісних сполук різного фазового складу і дисперсності [1–3]. Для очищення технологічних вод від продуктів корозії використовують сульфовугільні та целюлозні фільтри, які встановлюють, як правило, в системах хімводоочисток. Основне їх призначення – очищення підживлюючої води і конденсатів від залізовмісних домішок. Недоліком таких фільтрів є те, що вони не спроможні ефективно очищати водні середовища, які містять вискодисперсні домішки чи мають температуру понад 70 °С. Разом з тим відомо, що температура виробничого і турбінного конденсатів може перевищувати 70 °С. Слід зазначити, що швидкість фільтрування в целюлозних фільтрах складає 7–10 м/год, а в сульфовугільних – 25–30 м/год. Це обумовлює їх надмірну металоемність.

Для очищення водних систем від феромагнітних залізовмісних домішок використовують високошвидкісні та екологічнобезпечні магнітні фільтри, здатні очищувати середовища з температурою до 500 °С і швидкістю фільтрування до 1000 м/год. Ефективність очищення визначається магнітною силою $F = \mu_0 \cdot \chi \cdot W \cdot H \cdot \text{grad } H$, яка діє на феромагнітні частинки (μ_0 – магнітна стала, яка дорівнює $4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м; χ – магнітна сприйнятливості частинки, W – об'єм частинки, H – напруженість магнітного поля [3]). Тому для прогнозування ефективності магнітного очищення водних систем науковий інтерес становлять системні дані про дисперсний і фазовий склад домішок. Інформація про дисперсний і фазовий склад феромагнітних домішок у технологічних водах дозволить раціонально розраховувати магнітну систему фільтра, встановлювати економічно обґрунтовані технологічні параметри:

висоту (L) завантаження фільтруючої загрузки, швидкість фільтрування (V); напруженість магнітного поля (H). З наведеної вище формули для розрахунку магнітної сили видно, що F залежить від об'єму W (а відповідно, і від дисперсності частинки) та магнітної сприйнятливості χ (тобто від фазового складу частинок або їх конгломератів).

За результатами досліджень [1, 3–7] розмір основної маси залізовмісних частинок станційних вод складає від десятих долей мікрметра (мкм) до десятків мкм. Так, в деаерованій воді за різних рН і температур та наявності кисню під час фільтрування через фільтри з розміром пор 0,3–10 мкм 50–90 % всіх частинок мають розміри понад 10 мкм. У конденсаті енергоблоку 50–80 % всіх частинок мають розмір менше 1 мкм [4]. У живильній воді, турбінному конденсаті котла ПК-41 при фільтруванні через спеціальні мембранні фільтри встановлено, що залізовмісні частки мають розмір до 2 мкм, а при підвищенні температури – до 10–40 мкм [8]. У турбінному конденсаті котла ТП-170 розмір частинок становить від десятих часток до 15–25 мкм.

З літератури відомі лише непрямі методи визначення дисперсного складу продуктів корозії у водах електростанцій – кондуктометричний, седиментаційний, метод з використанням набору мембранних фільтрів з каліброваними отворами та ін. Однак вони мають суттєві та різні за величиною похибки, що ускладнює порівняльний аналіз результатів та одержання достовірних даних про фактичну дисперсність залізовмісних домішок. Тому при вивченні дисперсності цих домішок у водах Добротвірської, Бурштинської ТЕС, Калушської, Острозької і Чимкентської ТЕЦ ми використовували прямий метод виміру мікрооб'єктів із застосуванням електронного мікроскопа УЕМВ-100К. Досліджувану рідину, у якій перебували домішки, наносили на спеціальні утримуючі сітки, обтягнуті цапонлаковою плівкою, попередньо перевірявши чистоту її поверхні. Після просушуван-



ня вирізали зразки $d = 3$ мм і досліджували їх на просвіт в електронному мікроскопі, фотографуючи за різних ступенів збільшення – від $2 \cdot 10^3$ до $50 \cdot 10^3$ разів [8].

Вибір цієї методики обумовлений тим, що висока роздільна здатність електронного мікроскопа і велика глибина різкості дозволяють надійно ідентифікувати і фіксувати у вигляді фотокопій як окремі мікрочастинки, так і міцні конгломерати частинок, і точно визначати їх лінійні розміри в трьох напрямках.

Спочатку досліджували дисперсність залізовмісних домішок у живильній воді Острозької ТЕЦ з відносно високою концентрацією заліза: 100–200 мкг/кг, в окремих випадках – до 500 мкг/л. У процесі досліджень з'ясовано, що застосування електронного мікроскопа для вивчення несуспендованих вод пов'язане з певними труднощами, які полягають у трудомісткій та тривалій підготовці, перегляді великої кількості зразків і пошуку окремих частинок [8]. Виявити кількість домішок, яка значною мірою характеризувала би спектр їх дисперсності, за наявності різних концентрацій заліза складно. Тому в подальших дослід-

женнях основну увагу приділено вивченню дисперсності осадів електромагнітного фільтра, тобто домішок, що вилучені ним при очищенні конденсатів і живильних вод.

Досліджувались осади, отримані при фільтруванні живильних вод барабаних котлів Чимкентської ТЕЦ, де концентрація заліза досягала 150–250 мкг/кг, Острозької ТЕЦ (за концентрації заліза 100–200 мкг/л), Калушської ТЕЦ (за концентрації заліза 40–60 мкг/л), турбінного конденсату Бурштинської ТЕС (за концентрації заліза 30–50 мкг/л). Швидкість фільтрування в електромагнітному фільтрі становила 100–200 м/год, робоча висота фільтруючого завантаження – 1,0 м. Напруженість зовнішнього поля дорівнювала 90–110 кВ/м. За таких параметрів у фільтрі осаджувалось 75–85 % залізовмісних домішок. Після кожних трьох-чотирьох годин роботи фільтр промивали знезалізненою дистильованою водою, отримані суспендовані домішки досліджували за описаною вище методикою.

Результати електронно-мікроскопічних досліджень залізовмісних домішок наведено на рис. 1–4. При збільшенні ($\times 2 \cdot 10^3$) залізовмісні домішки з живильної води

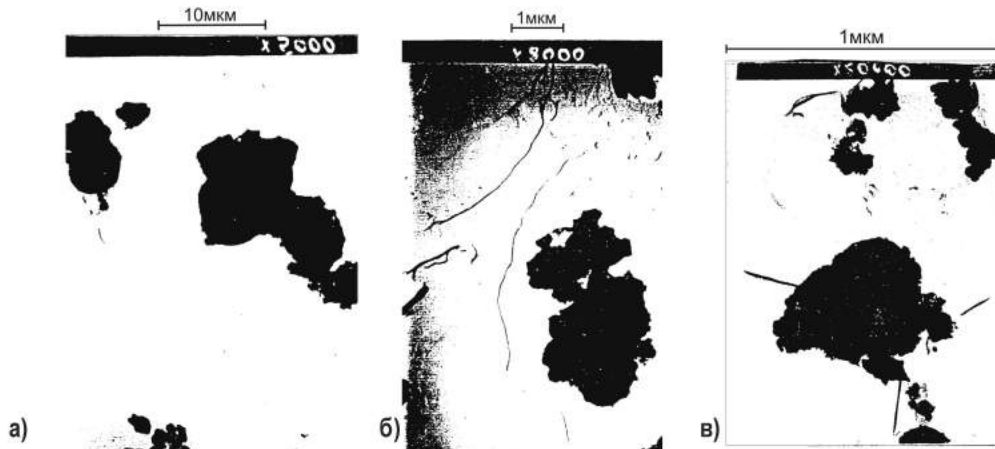


Рисунок 1 – Залізовмісні осаджені домішки живильної води Чимкентської ТЕЦ:

а) $\times 2 \cdot 10^3$; б) $\times 8 \cdot 10^3$; в) $\times 50 \cdot 10^3$

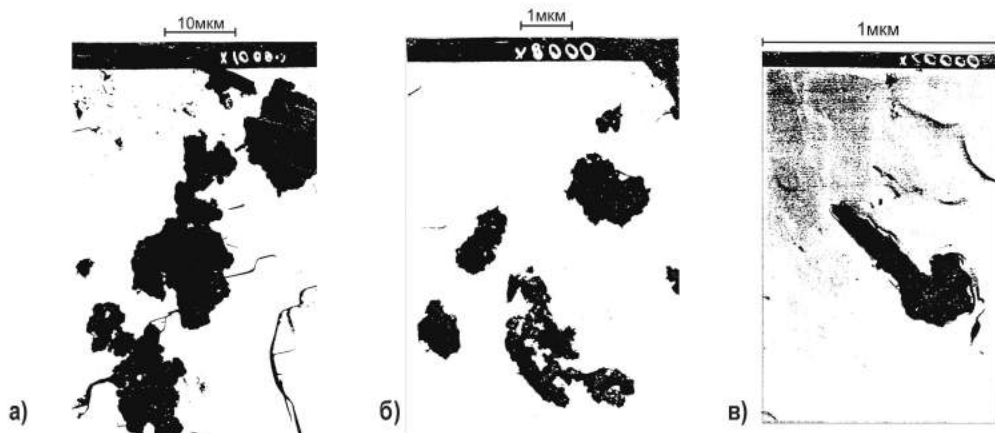


Рисунок 2 – Залізовмісні осаджені домішки живильної води Острозької ТЕЦ:

а) $\times 1 \cdot 10^3$; б) $\times 8 \cdot 10^3$; в) $\times 50 \cdot 10^3$

(рис. 1) виглядають як окремі частинки або групи, що складаються начебто з декількох частинок розміром 2–15 мкм і більше. При збільшенні ($\times 6-8 \cdot 10^3$) (рис. 1–4) помітна складність структури цих частинок і наявність об'єктів розміром менше 1–2 мкм і більше 3–5 мкм.

При збільшенні в $(40-50) \cdot 10^3$ (рис. 1, 2, 3) видно, що частинки і мікрооб'єкти являють собою в основному флокули-конгломерати, що складаються з великої кількості моночастинок розміром 0,5–0,05 мкм. Утворення конгломератів з частинок очевидно обумовлено впливом магнітного поля фільтра. Залізовмісні домішки, осаджуючись на намагнічених гранулах фільтруючої загрузки, під дією сил магнітного притягання створюють конгломерати.

Враховуючи, що силовий фактор магнітного поля в точках контакту феромагнітних гранул фільтруючої загрузки досягає величини $1 \cdot 10^{12}-1 \cdot 10^{15} \text{ A}^2/\text{м}^3$, можна стверджувати, що конгломерати утворюються не тільки

з феромагнітних, а й з парамагнітних і діамагнітних частинок.

Така ж картина характерна і для осадів, отриманих при фільтруванні турбінного конденсату (рис. 3а, б, в). Як з'ясувалося, в ньому є великі частинки розміром до $3 \times 0,1 \text{ мкм}$, які, судячи з їх форми і огранки, мають виражену кристалічну структуру. Помітна присутність цих частинок і в живильній воді (рис. 4а, б).

Таким чином, наведені електронно-мікроскопічні дослідження осадів електромагнітних фільтрів показали, що у водах електростанцій є велика кількість високодисперсних домішкових частинок розміром 0,5–0,05 мкм. Очевидно, розміри частинок, не вловлених фільтром, ще менші. Отже, спектр дисперсності залізовмісних частинок у водах електростанцій ширше, ніж це вважалося раніше: нижня межа їх розмірів становить не десяті, а соті частки мікрометра і менше.

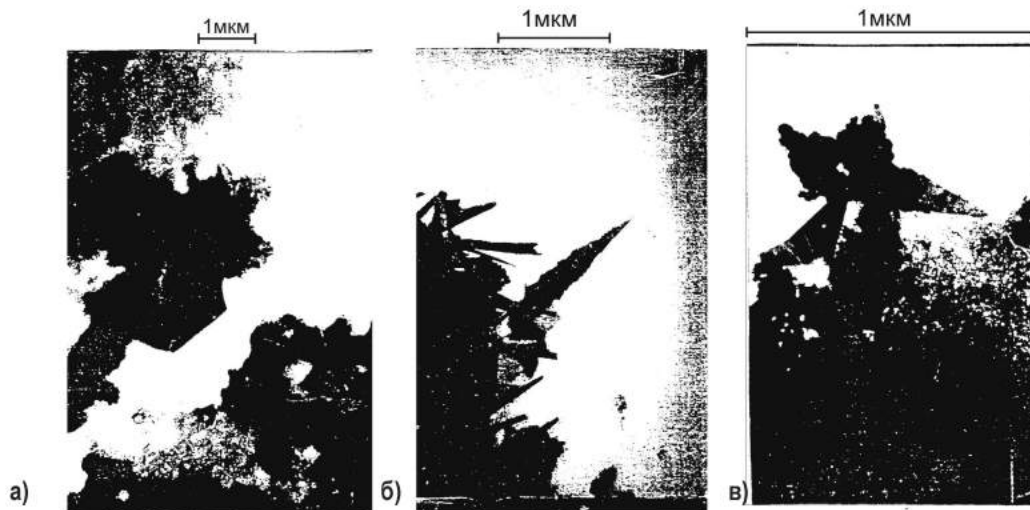


Рисунок 3 – Залізовмісні осаджені домішки турбінного конденсату Бурштинської ТЕС:
а) $\times 6 \cdot 10^3$; б) $\times 20 \cdot 10^3$; в) $\times 40 \cdot 10^3$



Рисунок 4 – Залізовмісні осаджені домішки живильної води Калушської ТЕС:
а) $\times 1,5 \cdot 10^3$; б) $\times 6 \cdot 10^3$; в) $\times 8 \cdot 10^3$



Відомо, що сполуки заліза, присутні у водах тепло-енергетичних установок, потрапляючи в живильну воду, а з нею в парогенератор, разом з іншими домішками відкладаються на теплообмінних поверхнях і тим самим погіршують теплопередачу, призводять до перевитрати палива, розриву труб та ін. Дані хімічного аналізу та результати електронно-мікроскопічних досліджень відкладень правого бічного екрану барабанного котла Добротвірської ТЕС показали, що ці відкладення є в основному кристалами оксидів заліза розміром до 10×1 мкм. За даними ТЕС, їх хімічний склад такий, %: оксиди заліза – 48, P_2O_5 – 17, Al_2O_3 – 8, CuO – 6, SiO_2 – 5, CaO – до 2, MgO та ін. Щільність відкладень на поверхні сягала 380 г/м^2 [8].

Відкладення бічного екрану барабанного котла Острозької ТЕЦ показали такий хімічний склад, %: оксиди заліза – 52, Al_2O_3 – 6, P_2O_5 – 15, CuO – 4, SiO_2 – 6, CaO – 5; MgO – 2 та ін. Щільність відкладень – 450 г/м^2 .

Характерно, що лінійні розміри окремих кристалів відкладень у багато разів більші за розміри частинок у водах ТЕС (внаслідок рекристалізаційних процесів на стінках парогенераторів за високих теплових навантажень).

З метою встановлення фазового складу домішок при магнітному очищенні турбінного і виробничого конденсату виконані натурні дослідження в реальних умовах підприємств теплоенергетики – теплоелектроцентралей (ТЕЦ). Концентрацію заліза у виробничому конденсаті ТЕЦ контролювали протягом шести місяців – вона коливалась в межах $87\text{--}1200 \text{ мкг/кг}$.

За допомогою лабораторної установки, яка дозволяє моделювати параметри роботи магнітного фільтра в процесі його використання, одержано зразки осаду конденсату: на вході установки відповідно зразки № 1-0 та № 2-0; у фільтруючій загрузці – № 1-1 та № 2-1; на виході лабораторної установки – № 1-2 та № 2-2. У подальшому виділені концентровані водні системи розділяли на тверду і рідку (очищений конденсат) фази за допомогою воронки Бюхнера з напівпроникною полімерною мембраною (розмір отворів – $0,2 \text{ мкм}$) та колби Вюрца з водоструменевим насосом для вакуумування і покращення фільтрації. Наведено зображення осаду (серія з трьох зразків) на мембранних фільтрах: для турбінного конденсату – № 1-0, 1-1, 1-2 (рис. 5); для виробничого конденсату – № 2-0, 2-1, 2-2 (рис. 6).

Осад на мембранних фільтрах, отриманий після пропускання через модельну установку, просушили і використали для проведення рентгенфазового аналізу. Дифрактограми зразків одержано на установці ДРОН-2,0 з використанням характеристичного випромінювання $Cu-K_\alpha$ і Ni -фільтра в області брегівських кутів відбивання $5^\circ < \theta < 50^\circ$. Дифрактограми наведено на рис. 7.

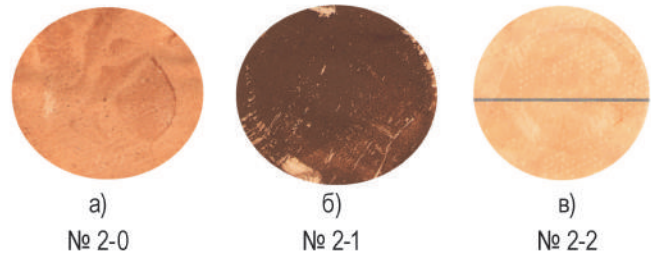


Рисунок 6 – Осади виробничого конденсату ТЕЦ:
а – на вході установки; б – у фільтруючій загрузці;
в – на виході установки

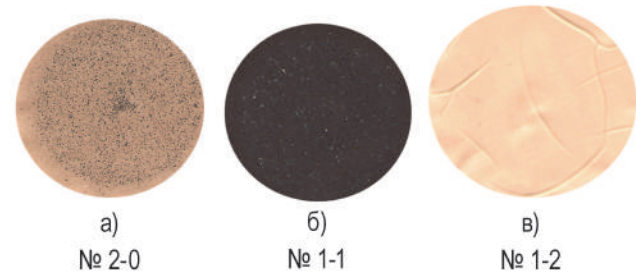


Рисунок 5 – Осади турбінного конденсату ТЕЦ:
а – на вході установки магнітного фільтра; б – у фільтруючій загрузці; в – на виході установки

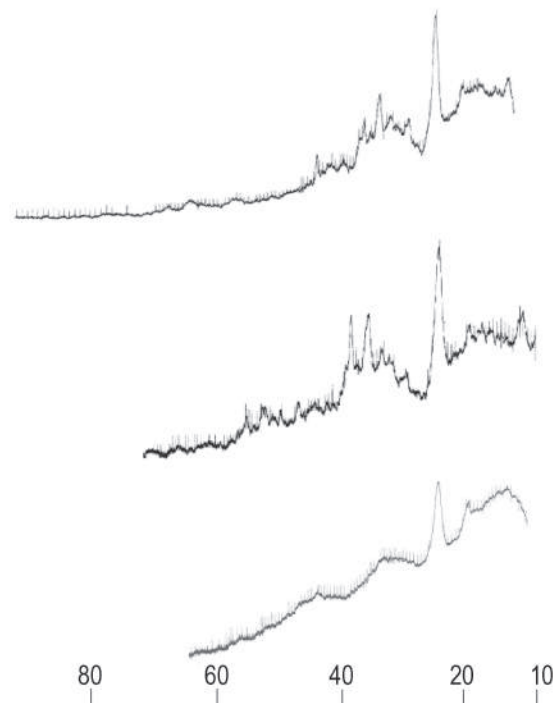


Рисунок 7 – Дифрактограми зразків (рис. 5а, б, в)

Вибір $Cu-K_\alpha$ характеристичного випромінювання зумовлений тим, що індивідуальні сполуки, які можливі при утворенні відкладень, належатимуть до різних кристалографічних сингоній. У такий спосіб можна реєструвати лінії в більшому інтервалі значень $\sin \theta / \lambda$ (де λ – довжина

хвилі випромінювання) і одержувати значення d/n (d – відстань між кристалографічними площинами, n – порядок дифракційного максимуму) з достатньо високою точністю для самих слабких ліній. Крім того, ефективність рентгенівської трубки з мідним анодом значно вища, ніж інших. Відносну інтенсивність ліній I/I_0 (I , I_0 – досліджувана та максимальна інтенсивності ліній на дифрактограмі зразків) на дифрактограмах досліджуваних зразків (рис. 5а, б, в) визначали у відсотках від найсильніше вираженого рефлексу в максимумі.

Отримані рентгенограми розшифровували з використанням [9, 10]. Ідентифікацію індивідуальних полікристалічних сполук, кожна з яких дає певний набір ліній (дифракційних максимумів), проводили з врахуванням того, що значення d/n на одержаній рентгенограмі можуть дещо відрізнитись від довідкових даних [9, 10], які, як правило, наводяться для чистих речовин, а в багатофазних сумішах можливе утворення твердих розчинів, що пов'язане зі зміною міжплощинних відстаней. У разі відсутності помітної розчинності з достатньою для практики точністю можна прийняти, що допустимі відхилення величин міжплощинних відстаней на рентгенограмі досліджуваної суміші становлять $\pm 1\%$ від величини d/n на еталонній рентгенограмі.

При порівнянні значень інтенсивності дифракційних максимумів досліджуваної і еталонної (літературні дані) рентгенограм враховували, що співвідношення I/I_0 і характер піків можуть суттєво змінюватись залежно від складу суміші, розміру кристалів, умов зйомки, зокрема виду рентгенівського випромінювання (матеріалу антикатода рентгенівської трубки). Кожну фазу досліджуваних зразків можна якісно ідентифікувати даним методом рентгенівського аналізу тільки за її певного мінімального вмісту в суміші. Ця мінімальна кількість речовини характеризує чутливість методу та залежить від природи досліджуваної речовини і складу суміші, в якій вона знаходиться, а також від умов зйомки дифрактограми. Використовуючи метод сучасної дифрактометрії, при вірному виборі режиму зйомки можна значно підвищити чутливість та забезпечити ідентифікацію деяких мінералів у кількості всього 2–3%. Ідентифікація фаз вважається надійною, якщо на рентгенограмі матеріалу спостерігається не менше 3–5 найінтенсивніших ліній даної сполуки.

Встановлено, що до складу зразка входять в основному ферромагнітні сполуки заліза: магнетит Fe_3O_4 (кубічна сингонія, шпінельна структура, Fe-антикатод) і магеміт $\gamma-Fe_2O_3$ (кубічна сингонія); α -модифікація (парамагнітна). Проявились практично однакові рефлекси, зокрема і чисті лінії, характерні для β -гідрогематиту $\beta-Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (ромбічна сингонія, Mo-антикатод) і γ -гідрогематиту $\gamma-Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (ромбічна сингонія, Mo-антикатод). У досліджуваному зразку виявлено оксид заліза у вигляді вюстититу FeO , який подібно до MnO має структуру кухонної солі $NaCl$ (Mo-антикатод).

Присутня незначна кількість $\alpha-Fe$ (кубічна об'ємцентрована кристалічна ґратка, Mo-антикатод), здатного до намагнічування (на відміну від ідентичної у структурному відношенні форми, що не має феромагнетизму $\delta-Fe$). Гранецентрована модифікація $\gamma-Fe$ також має здатність до намагнічування.

За високих тисків і температур водяний пар здатен розчиняти легуючі добавки сталі з утворенням оксидів і гідроксидів. У зразку (рис. 5б) виявлено хроміт $FeCr_2O_4$ (кубічна сингонія) і штренгіт $Fe[PO_4] \cdot 2H_2O$ (ромбічна сингонія, Fe-антикатод) у більшій кількості, ніж натроліт $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$ (ромбічна сингонія, Cu-антикатод) та арроядіт $(Na, K, Ca)_2(FeMn)_5[PO_4]_4$ (моноклінна сингонія, Fe-антикатод) – останні дві речовини і штренгіту значно більше в зразку (рис. 5в), де також є хроміт та незначна кількість γ -гідрогематиту, магнетиту і магеміту.

В області брегівських кутів дифракції рентгенівських променів $6^\circ < \theta < 30^\circ$ у зразка виявлено 71 лінію й аблікіт $(Al, Fe)(Si_4O_{10})[OH]_8 \cdot H_2O$ (колоїдна фракція глини аблік), незначну кількість вітлокіту $\beta-Ca_3[PO_4]_2$ (тригональна сингонія), шабазит $(Ca, Na)(Al_2Si_4O_{12}) \cdot 6H_2O$ (тригональна сингонія, Cu-антикатод), низькотемпературний глинозем $\gamma-Al_2O_3$ (кубічна сингонія, Mo-антикатод), гідрат глинозему $Al_2O_3 \cdot H_2O$ або діаспор (ромбічна сингонія).

У зразку (рис. 5а) в області брегівських кутів дифракції рентгенівських променів $6^\circ < \theta < 50^\circ$ є 126 ліній. Значну інтенсивність ліній дають γ -гідрогематит і β -гідрогематит, дещо меншу – магнетит, магеміт і хроміт, що свідчить про їх переважний вміст порівняно з іншими речовинами, виявленими в зразку (рис. 5в).

У досліджуваному зразку (рис. 5б) можуть міститись також алюмохроміт $Fe(Cr, Al)_2O_4$ (кубічна сингонія) і клиноферросиліт $Fe_2(Si_2O_7)$ (кристалічна ґратка клиноенстатиту $Mg_2[Si_2O_7]$, моноклінна сингонія, Fe-антикатод).

Як показали рентгенографічні дослідження і дані електронної дифракції, загальним для всіх осадів є те, що до їх складу входять в основному домішки оксидів заліза Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$ (в осадах живильної води виявлені всі поліморфні модифікації Fe_2O_3), а також високодисперсні аморфноподібні домішки, наявність яких обумовлена механічним фільтруванням у шарі вже осаджених магнітних частинок, утримуваних намагніченими гранулами фільтруючого завантаження.

ВИСНОВКИ

Наведено результати електронно-мікроскопічних досліджень залізовмісних домішок вод декількох тепло-



енергетичних підприємств та рентгенографічних досліджень фазового складу домішок турбінного і виробничого конденсату ТЕЦ. Показано, що до складу осадів входять в основному домішки оксидів заліза Fe_3O_4 та $\gamma-Fe_2O_3$.

Результати досліджень доводять, що інформація про дисперсний та фазовий склад домішок у технологічних водах теплових електростанцій, а також в осадах магнітних фільтрів дозволяє встановлювати раціональні значення технологічних параметрів (L, V, H) процесу магнітного очищення таких водних середовищ.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. **Гарашенко В.І., Астрелін І.М., Гарашенко О.В.** Магніто-фільтраційні властивості композиційної гранульованої загрузки магнітних фільтрів // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2011. – № 2. – С. 11–17.
2. **Гарашенко В.І., Гарашенко О.В.** Дослідження впливу технологічних параметрів процесу магнітного очищення конденсату ТЕЦ на коефіцієнт осадження // Екологія і промисленість. – 2011. – № 4. – С. 78–83.
3. **Сандуляк А.В., Гарашенко В.І.** Электромагнитные фильтры-осадители. – Львов : Вища школа, 1982. – 72 с.
4. **Лапотышкина Н.П., Сеницын В.С.** Интенсификация обезжелезивания турбинных конденсатов в механических фильтрах // Теплоэнергетика. – 1971. – № 7. – С. 69–71.
5. **Громогласов А.А., Михайлов А.Ю., Пильщиков А.П.** Определение спектра дисперсности частиц продуктов коррозии // Теплоэнергетика. – 1977. – № 10. – С. 87–89.
6. **Василенко Г.В.** Дисперсность окислов железа в тракте котла сверхкритического давления // Теплоэнергетика. – 1974. – № 7. – С. 10–13.
7. **Морозова И.К., Герасимов В.В., Громова А.И. и др.** Дисперсионный состав продуктов коррозии // Теплоэнергетика. – 1970. – № 10. – С. 72–74.
8. Дослідження, розрахунок та обґрунтування параметрів і режимів процесу магнітного осадження феромагнітних домішок в поліградієнтних насадках при очищенні водно-дисперсних систем: звіт про НДР / НУВГП; Гарашенко В.І., Бомба А.Я., Лук'яничук О.П., Гарашенко О.В., Дейнека О.Ю., Данченков Я.В. – Рівне, 2010. – 84 с. – № 0109U001942.
9. **Недома И.** Расшифровка рентгенограмм порошков. – М. : Металлургия, 1975. – 424 с.
10. **Миркин Л.И.** Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М. : Гос. изд-во физ.-мат. л-ры, 1961. – 850 с.

Приведены результаты исследований по определению дисперсно-фазового состава примесей при магнитной очистке водных систем тепловых электростанций. Показано, что в водах электростанций присутствует большое количество высокодисперсных частиц размером 0,05–0,5 мкм, а отложения на внутренних поверхностях барабанных котлов на 50 % и более состоят из оксидов железа.

Results of researches to determine disperse-phase composition of impurities during magnetic treatment of water systems of thermal power plants are presented. It is shown that waters of power plants have large amount of dispersed particles with size of 0.05–0.5 microns, and deposits on internal surfaces of drum boiler by 50% and more are composed of ferric oxides.