

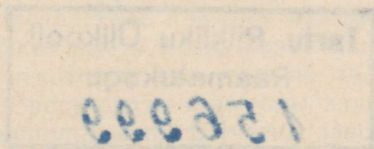
*И. П. Эрик*

**ВЛИЯНИЕ  
МИНЕРАЛЬНОЙ  
ЧАСТИ СЛАНЦЕВ  
НА УСЛОВИЯ  
РАБОТЫ  
КОТЛОАГРЕГАТА**

XI  
1A-0052

И. П. ЭПИК

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОЙ  
ЧАСТИ СЛАНЦЕВ  
НА УСЛОВИЯ РАБОТЫ  
КОТЛОАГРЕГАТА



ЭСТОНСКОЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ТАЛЛИН 1961

АННОТАЦИЯ

В книге изложены результаты исследований свойств минеральной части горючих сланцев, проведенных в лабораторных и промышленных условиях на действующих котлах.

Приводится анализ процессов и условий образования отложений летучей золы и абразивно-коррозионного воздействия неорганической части сланцев на поверхности нагрева.

Указывается наиболее целесообразная конструкция элементов котла, обеспечивающая повышение его надежности.

Книга предназначена для научно-технических работников, конструкторов-теплоэнергетиков и инженерно-технического персонала тепловых электростанций.



ARHIIVKOGU

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга написана по материалам научно-исследовательских работ, выполненных в Таллинском политехническом институте, в основном, под руководством автора. Частично были использованы также результаты некоторых работ ЦКТИ, ВТИ, АН ЭССР, Лаборатории строительных материалов ТПИ, ОРГРЭС и других организаций.

подавляющее большинство из указанных работ были выполнены по заданиям Технического управления бывшего Министерства электростанций СССР, Управления энергетики «Эстонэнерго», Таганрогского государственного завода «Красный котельщик» и дирекции строящейся Прибалтийской ГРЭС с целью получения необходимых данных для создания научных основ проектирования и эксплуатации мощных паровых котлов высокого давления, работающих на горючих сланцах. Помимо лабораторных и стендовых исследований был проведен целый ряд испытаний в полупромышленных и промышленных условиях на действующих котлах с участием эксплуатационного персонала станций и конструкторов заводов.

Данная книга является первой попыткой систематизации и научного обобщения накопленных к настоящему времени, в значительной мере разрозненных, опытных данных по изучению влияния минеральной примеси горючих сланцев на условия работы котельного агрегата.

Следует отметить, что вследствие новизны материала по ряду рассматриваемых вопросов может иметь место различная трактовка экспериментальных данных, а некоторые гипотезы не являются еще общепризнанными. Тем не менее результаты и выводы, изложенные в настоящей книге, были успешно использованы и учтены заводом «Красный котельщик» при создании оригинальных котлов высокого давления ТП-17, предназначенных для работы на Эстонских горючих сланцах.

Автор надеется, что книга окажется полезной при решении предстоящих задач по созданию новых еще более мощных, надежных котлов для сжигания сланцев и будет способствовать усовершенствованию их эксплуатации.

*Автор*

## Глава первая

# ЗОЛОВАЯ ПРОБЛЕМА ПРИ СЖИГАНИИ СЛАНЦЕВ

### 1—1. ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ КАК ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ТОПЛИВО В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Горючие сланцы в СССР добываются в настоящее время в двух месторождениях: на северо-западе страны, в Эстонской ССР и Ленинградской области, и в районе среднего течения Волги, в Куйбышевской и Саратовской областях. В 1958 году добыча сланцев в этих месторождениях составляла в сумме 14 млн. т, или, в пересчете на условное топливо, 0,8% от всего добываемого топлива в стране [Л. 1]. В качестве топливной базы наибольшее значение имеет эстонское месторождение сланца-кукерсита, как основная часть Прибалтийского сланцевого бассейна. Запасы Прибалтийского бассейна, включая его восточное крыло, заходящее в Ленинградскую область (Ленинградское месторождение), составляют приблизительно 10 млрд. т, при учете пластов мощностью не менее метра с глубиной залегания до 100 м. Этот запас горючих сланцев является единственным концентрированным месторождением топлива в районах северо-запада с численностью населения более 20 млн. человек, добыча которого в крупных масштабах представляется возможной. Ресурсы гидроэнергии в этих районах не обеспечивают возможность выработки электроэнергии в необходимом объеме, запасы же торфа территориально рассеяны и сравнительно ограничены по мощности. Месторождения угля, нефти и природного газа расположены от этих районов на расстоянии более 2000 км и доставка их по железной дороге и по трубопроводам во все возрастающих количествах является весьма сложной задачей. Себестоимость условного топлива франко-Ленинград по отношению к себестоимости сланцев эстонского месторождения, добытого открытым способом, принятой за 100, составляет: для ленинградского торфа — 138, для печорского каменного угля — 340, а для бурого угля северо-западного крыла Подмосковного бассейна (Новгородуголь, Нелидовуголь) — 355 [Л. 2].

Количество добытых в Эстонской ССР в 1958 году сланцев составило 8,96 млн. т, что составляет большую часть всей добычи в СССР. Из этого количества энергетикой было использовано 18,9%, а расход на

производство бытового газа и сланцевой смолы составлял 38%, т. е. в два раза больше [Л. 3]. Вследствие возрастающего спроса на электроэнергию в районах северо-запада, а также вследствие того, что себестоимость газа и жидкого топлива, получаемых при термической переработке сланцев, значительно выше себестоимости природного газа и нефтяных продуктов вместе с расходами на их транспортировку, в настоящее время начинается значительный сдвиг в общей структуре использования сланцев в направлении увеличения потребления их в тепловых электростанциях. В соответствии с директивами XX съезда КПСС по шестому пятилетнему плану в г. Нарве строится Прибалтийская ГРЭС на сланцевом топливе, первые три агрегата которой, мощностью по 100 *Мвт*, введены в эксплуатацию в 1959—1960 годах. В дальнейшем предполагается довести мощность этой ГРЭС до 1625 *Мвт*. Соответственно потребление сланцев энергетикой в Эстонской ССР возрастет к 1965 году до 10,85 млн. т, что составит около 65% от всей добычи их в республике. В связи с этим в текущем семилетии доля сланцев в топливном балансе электростанций СССР увеличится от 0,9% в 1958 году до 1,4% в 1965 году [Л. 1]. Кроме сооружаемой в настоящее время Прибалтийской ГРЭС в дальнейшем предусмотрено строительство новых станций и доведение потребления сланцев энергетикой Эстонской ССР к 1980 году до 25—30 млн. т.

Сланцы Волжского месторождения в ближайшем будущем не будут иметь такого значения в качестве энергетического топлива, как Прибалтийские сланцы. Теплота сгорания волжских сланцев крайне низкая (1400—1500 *ккал/кг*), т. е. значительно ниже, чем у сланцев Прибалтийского бассейна (2200—2800 *ккал/кг*), а кроме того в Приволжье имеются большие запасы природного газа, нефти и гидроэнергии. Стоимость волжских сланцев высока, около 12 руб. за тонну условного топлива на месте добычи, вследствие чего добыча их мало рентабельна.

Эстонские горючие сланцы также иногда причисляют к дорогим видам топлива [Л. 4]. Однако такое заключение может быть сделано только на основании средних данных по себестоимости технологических и энергетических сланцев. Объясняется это тем, что для технологических целей применимы сланцы с низшей теплотой сгорания более 3000 *ккал/кг*, что обуславливает еще в настоящее время в большинстве сланцевых шахт Эстонской ССР ручную отборку породы в лавах, а следовательно, значительное повышение себестоимости. Средняя себестоимость сланцев в шахтах треста «Эстонсланец» понизилась за время с 1945 года по 1950 год от 5,41 до 5,08 *руб/т*, а в 1958 году средняя себестоимость за 8 месяцев составляла уже 3,33 *руб/т* [Л. 5], что соответствует стоимости условного топлива около 8 *руб/т*. С возрастанием доли энергетических сланцев от 18,9% в 1958 году до 65% в 1965 году, а в особенности с переходом в новых мощных карьерах к открытой разработке, ожидается дальнейшее значительное снижение себестоимости. В новом карьере № 1 треста «Эстонсланец», при годовой производитель-

ности в 3,8 млн. т, проектная производственная себестоимость товарной продукции при полной селективной выемке составляет 1,33 руб/т, или в пересчете на условное топливо — 3,88 руб/т [Л. 6]. На таких сланцах себестоимость электроэнергии на крупной ГРЭС, без учета утилизации золы, составляет примерно 0,35—0,4 коп/квт.ч. В значительной степени должна снизиться себестоимость энергетических сланцев и в шахтах с применением новых систем разработки. Опыты по новой камерной системе показали возможность доведения стоимости условного топлива на уровень ниже 5 руб/т [Л. 7].

Электростанции на сланцевом топливе в течение всего периода своего существования являлись несколько отсталыми по сравнению со станциями на других видах топлива, как по мощности агрегатов, так и по параметрам пара. Эта отсталость была обусловлена главным образом техническими затруднениями и недостаточным опытом в области сжигания сланцев, содержащих большое количество минерального балласта (50—85% от сухой массы) и являющихся в этом отношении уникальным топливом. Энергетическое использование сланцев задерживалось также отсутствием острой необходимости в применении крупных энергетических мощностей на базе сланцев. До 1948 года характерным для энергетической установки на сланцевом топливе являлся котел со слоевым сжиганием паропроизводительностью 12—40 т/ч и с давлением пара до 40 ата при температуре перегрева ниже 450° С. Перелом наступил в годах 1948—1951, когда было приступлено к пылевидному сжиганию сланцев в шахтно-мельничных топках на новых электростанциях в Кохтла-Ярве, Ахтме и в Сызрани, где были установлены котлы паропроизводительностью 65—85 т/ч и паровые турбины мощностью 12—25 Мвт. Однако параметры пара остались на уровне, достигнутом уже ранее при слоевом сжигании сланцев. В то же время на угольных и торфяных станциях Советского Союза начался массовый переход на высокие параметры пара (100 ата и 500—510 °С) и мощные агрегаты (50—100 Мвт). В настоящее время, с появлением необходимости ввода на сланцевом топливе больших мощностей, предстоит задача быстрого поднятия сооружаемых на сланцах энергоустановок на уровень современной техники, т. е. принять в ближайшее время к установке турбины ПВК-200 мощностью 200 Мвт с параметрами пара 135 ата и 565/565 °С, а в дальнейшем турбины по 300—500 Мвт. Промежуточным этапом к достижению этого уровня надо считать 1-ю очередь Прибалтийской ГРЭС [Л. 8, 9] с турбинами ВК-100-6 мощностью 100 Мвт, которых снабжают паром самые большие в настоящее время котлы на сланцевом топливе типа ТП-17 паропроизводительностью 220 т/ч с параметрами пара 100 ата и 540° С.

Вопросы использования сланцев в качестве энергетического топлива могут стать актуальными не только для энергоснабжения районов северо-запада СССР. Большие запасы горючих сланцев находятся в Китайской Народной Республике и в ряде других стран мира. Большая масса минерального балласта сланцев обладает нередко сложными физико-

химическими свойствами, которые являются причиной возникновения серьезных проблем при эксплуатации и проектировании котельных установок.

## 1—2. НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ И ПРОЕКТИРОВАНИЯ КОТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК НА СЛАНЦЕВОМ ТОПЛИВЕ

Проблемы, связанные с минеральным балластом — неорганической частью — топлива, имеют большое, часто даже решающее, значение в технике сжигания как твердых, так и жидких топлив. Неорганическая часть топлива своей массой, а также физическими и химическими воздействиями на оборудование в процессах работы, может оказать решающее влияние на компоновку, конструкцию, экономичность и надежность работы энергоустановки и, в первую очередь, котлоагрегата. Практика использования горючих сланцев вполне подтверждает вышесказанное. Уже первые устройства для сжигания эстонских сланцев в качестве топлива — малые ручные топки — возникшие в 1918—1920 годах, были снабжены специальными качающимися колосниками, при помощи которых оказалось возможным способствовать притоку кислорода к сланцевому коксу и удалять накапливающееся в топке большое количество шлака и золы. При помощи сконструированных специально для сжигания сланцев механических наклонно-переталкивающих решеток в 1930—1941 гг. стало возможным решить проблему использования эстонского сланца-кукерсита в качестве топлива в применявшихся в то время котельных установках [Л. 10]. При слоевом сжигании стенки топок, при недостаточном их экранировании, шлаковались, что было причиной интенсивного разрушения обмуровки. Имело место также заметное загрязнение конвективных поверхностей нагрева летучей золой. С первых годов применения сланцевого топлива возникли также проблемы удаления и утилизации золы. Опыты и исследования вяжущих свойств сланцевой золы начали проводить в Кохтла-Ярве в 1923 году, а в 1929 году в котельной Балтийской Мануфактуры в г. Таллине приступили к постройке кирпичного завода для изготовления строительных кирпичей из золы, производительностью 20 тыс. кирпичей в сутки [Л. 11].

Первые опыты применения пылевидного сжигания сланцев на паровозах эстонской железной дороги, проводившиеся в 1920 году и приблизительно в то же время на Таллинской электростанции, не дали положительных результатов вследствие быстрого загрязнения и забивания котлов сланцевой золой. В 1936 году проводились исследования первого котла малой мощности с шахтно-мельничной топкой, сооруженного специально для сжигания сланцев на электростанции Гдовских сланцевых шахт. При сжигании гдовских сланцев наибольшие эксплуатационные затруднения были вызваны загрязнением и заносом конвективных поверхностей нагрева и отчасти весьма плотными отложениями летучей золы. При работе без регулярной обдувки котел забивался

после 2—3-х суточной работы. Там же проведенные опыты с кашпирскими сланцами показали интенсивное шлакование топочной камеры [Л. 12].

С сооружением первых более мощных шахтно-мельничных установок для пылевидного сжигания сланцев в котлах Райли-Стокер 65 т/ч и ЦКТИ-БКЗ 75 т/ч особенно остро проявились проблемы, связанные с золой сланцев. Кроме чрезвычайно интенсивного загрязнения поверхностей нагрева плотными зацементированными отложениями летучей золы, выведившего котлы после нескольких сотен рабочих часов в текущий ремонт, второй серьезной проблемой оказался чрезвычайно интенсивный золовой износ труб экономайзера котлов ЦКТИ-БКЗ и расползшегоного после пароперегревателя конвективного котельного пучка котлов Райли-Стокер. В течение ряда лет пришлось ограничивать максимальную мощность котлов до 60—70% от проектной и расходовать большие средства на текущие и аварийные ремонты, на разные реконструкции и т. д. Лишь после 5—8 лет накопления эксплуатационного опыта и после проведения ряда исследований ЦКТИ, ВТИ и Таллинским политехническим институтом в области процессов сжигания сланцев и поведения их неорганической части в котельных установках, началась нормализация работы сланцевых электростанций. За этот период уменьшалась и себестоимость электроэнергии от 1,6—1,8 коп/квт.ч до 0,8—0,9 коп/квт.ч, что для небольшой конденсационной электростанции Ахтме с турбинами 25 Мвт при средних параметрах пара следует считать низкой.

Влияние неорганической части сланца сказывается, кроме проблемы загрязнения и износа-коррозии поверхностей нагрева котлоагрегатов, еще во многих других существенных вопросах. Шлакоудаление из топки, гидравлическое и пневматическое золоудаление, улавливание летучей золы и борьба с засорением окрестностей электростанции, теплоотдача запыленных газовых потоков в котлоагрегате, автоматическое регулирование температуры перегретого пара в условиях переменного загрязнения, получение летучей золы, пригодной для производства строительных материалов и ряд других вопросов, являются непосредственно связанными с различными физическими и химическими процессами неорганической части топлива. Следует также отметить, что по количеству минерального балласта топлива, проходящего электростанцию, Прибалтийская ГРЭС не имеет равных среди электростанций мира. Исследования в области техники сжигания сланцев, как например работы по сжиганию в кипящем слое [Л. 13] и работы ЭНИН'а АН СССР по сжиганию с жидким шлакоудалением, имеют целью превращение неорганической части сланца в качественный строительный материал, а также облегчить условия работы поверхностей нагрева котла с точки зрения загрязнения и износа. Проблемы, связанные с особыми свойствами неорганической примеси сланцев, стали проявляться также при работе энерготехнологической установки для термической переработки сланца-кукерсита. Это сказалось в износе, коррозии и забивании механизмов

и узлов полупромышленной установки в Кивиыли и в загрязнении золой печурных жидких продуктов перегонки.

В общей сложности мы имеем в настоящее время дело с многосторонней «золовой проблемой», которая господствует ныне над всеми другими проблемами в сланцевой теплоэнергетике.

Приблизительно в то же время, когда перед энергетиками Советского Союза быстро выдвинулись проблемы сланцевой золы, во многих зарубежных странах возникли аналогичные проблемы, связанные с другими видами топлива. Они были обусловлены с одной стороны сдвигами, происшедшими во время второй мировой войны в использовании капиталистическими странами дешевых видов топлива, а с другой — увеличением мощности и повышением параметров пара котельных установок и возросшей в связи с этим их чувствительностью к влиянию неорганической части топлива. Ухудшение качества угля в Англии, использование в США каменного угля Среднего Иллинойса, широкое применение бурых углей в Германии и применение сернистых мазутов вели к интенсивному загрязнению котельных агрегатов летучей золой. После многочисленных поисковых исследований, отразившихся в появлении различных теорий возникновения процессов загрязнения поверхностей нагрева, лишь в последние годы в ФРГ и США были организованы специальные коллективы с участием теплотехников, химиков, минералогов и др. для комплексного исследования «шлаковой проблемы» [Л. 14, 15]. Обобщая итоги зарубежных исследовательских работ В. Гумц, Г. Кирш и М.-Т. Маковский [Л. 14] расчленяют шлаковую проблему на три части:

1. Поведение неорганической части топлива в процессе горения, явления шлакования в топливном слое и в топочной камере;
2. Загрязнение поверхностей нагрева;
3. Улавливание и утилизация минеральных остатков (зола, шлак, гранулат).

Золовая проблема горючих сланцев оказывается еще более сложной. К вышеприведенным трем комплексам вопросов присоединяются по крайней мере еще три комплекса, имеющих не меньшее значение:

4. Золовой износ и коррозия поверхностей нагрева;
5. Теплообмен запыленной газовой среды с поверхностями нагрева;
6. Регулирование параметров пара в условиях переменного загрязнения.

С золовой проблемой сланцев связана также проблема их качества, в особенности в Прибалтийском сланцевом бассейне. Залежи сланца-кукерита имеют здесь слоистое строение, где сравнительно тонкие слои горючего сланца (толщиной 0,08—0,6 м) чередуются со слоями известняка. Из-за трудоемкости процесса обогащения, себестоимость добываемого сланца зависит существенно от теплоты сгорания получаемого топлива. Так как себестоимость выработки электроэнергии в свою очередь зависит от качества сланцев, то большой практический интерес представляет вопрос об оптимальной теплоте сгорания сланцев для круп-

ных электрических станций. Проведенные приблизительные расчеты показывают, что даже без утилизации золых остатков в качестве строительных материалов, оптимальная низшая теплота сгорания сланцев эстонского месторождения может быть весьма низкой, в пределах 1800—2400 ккал/кг [Л. 16]. Это обстоятельство обуславливает жесткие требования в отношении конструкции котельной установки, являющейся самым чувствительным, с точки зрения влияния неорганической части топлива, элементом тепловой электростанции.

Для создания современной экономичной энергетической установки на сланцевом топливе, характерным для которой является котел большой мощности с высокими параметрами пара, достаточно надежный для работы в блоке с турбиной мощностью 200—500 Мвт, необходимо в первую очередь успешно решить многостороннюю золую проблему сланцев.

## Глава вторая

### ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ И ИХ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### 2—1. ХАРАКТЕРИСТИКА МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Для достаточно полной характеристики минеральной части сланцев обычных теплотехнических показателей топлива — содержания и состава золы, ее температурных характеристик, содержания карбонатной углекислоты, неорганической серы, вязкости шлака — недостаточно. С обострением вопросов, связанных с влиянием неорганической части топлива на работу котельной установки, теплотехника начала интересоваться данными о текстуре, структуре и минералогическом составе топлива, т. е. данными, относящимися к их петрографической характеристике.

Из горючих сланцев петрографически наиболее исследованным является сланец-кукерсит эстонского месторождения.

#### а) Сланец-кукерсит

Сланец-кукерсит, как и все сланцы, представляет собой осадочную породу. Происхождение его относится к нижнему силуру. Состоит он из остатков планктона и бактерий, образующих органическую часть сланца, из мелких кластических осадков (терригенный материал) и из обильного карбонатного вяжущего материала (в основном карбоната кальция), выпадение которого произошло из водного раствора водоема. Слоистое строение залежи, в котором слои сланцев чередуются прослоями, состоящими, в основном, из известняка, объясняется периодическими колебаниями уровня воды, температуры и другими периодическими изменениями в силурийском водоеме, который занимал большую часть современной Прибалтики и Ленинградской области.

Содержание органического вещества в отдельных сланцевых слоях составляет приблизительно 25—50%. Буро-желтое органическое вещество расположено в сланцах в виде гнезд величиною 20—140 мк, содержащих микрозернышки размером 3—6 мк. Обследование микрошлифов кусков сланца-кукерсита, подвергнутых нагреву до 500° С, показало почти

полное отсутствие органического вещества в месте его первоначального расположения. Лишь небольшая доля (порядка 15%) горючей массы «оседала» в порах минерального скелета (Х. К. Труу [Л. 17, 18]). Гнезды органического вещества встречаются также в прослоях, но в меньшем количестве. Отметим, однако, что такое размещение органического вещества гнездами встречается не во всех горючих сланцах.

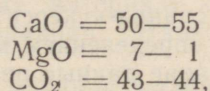
По анализам 90—94%-ых концентратов органического вещества пластово-промышленных проб шахт, элементарный состав органического вещества сланца-кукерсита во всех слоях в границах промышленной площадки эстонского месторождения меняется в весьма узких пределах (табл. 2—1), за исключением восточной части месторождения, где на участке неглубокого залегания сланцевых слоев предполагается вторичное изменение органического вещества (окисление) [Л. 2].

Таблица 2—1

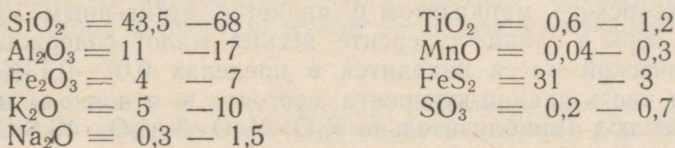
Элементарный состав органического вещества сланца-кукерсита, в % [Л. 19]

	Пределы	Средние
C	77,11—77,80	77,45
H	9,49— 9,82	9,70
S	1,68— 1,95	1,76
Cl	0,60— 0,96	0,75
N	0,30— 0,44	0,33
O	9,68—10,22	9,99

Состав карбонатной части в сланцевых и известковых слоях находится в следующих пределах (в %):



за исключением участков неглубокого залегания слоев, где имеет место некоторая доломитизация (увеличение содержания MgO). Химический состав остальной, некарбонатной части, куда входят кроме терригенного материала и аутигенные минералы, возникшие в результате внутренних физико-химических превращений осадочных пород, характеризуется следующим содержанием (в %):





## Приближенный минералогический состав неорганической части сланца-кукерсита, в %

	Средняя промышленная проба из шахты «Кютте-Йюд» [Л. 20].	Технологические сланцы из шахты «Кява-2» [Л. 21]
Карбонат кальция	64,0	56,5
Карбонат магния	1,9	5,5
Кварц	8,5	14,7
Ортоклаз	8,5	4,7
Гипс	0,8 <sup>1</sup>	—
Марказит	3,1	4,5
Лимонит	—	2,7
Гидрослюды	—	11,4
СаО «органическая»	0,4	—
MgO «органическая»	0,2	—
Неидентифицированная часть	12,6	—
	100,0	100,0

и полевых шпатов (в основном ортоклаз —  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2$ ). Кварц представлен мелкими, угловатыми обломками, которые имеют острые грани и часто покрыты мелкими чешуйками вторичных (аутигенных) слюд. По сетиментационному анализу терригенного материала сланца-кукерсита, проведенному Н. Л. Дилакторским, С. С. Бауковым и М. М. Дилакторской, величина большей части (33—50% по весу) зернышек кварца оказалась в пределах 10—25 мк, между тем как размером ниже 1 мк было 2—8%, и более 50 мк — 2—3%. Из полевых шпатов преобладает ортоклаз, обломки которого, в общем, меньше обломков кварца. На их поверхности иногда заметна тончайшая оторочка гидрослюдистого характера. Из слюд определены чешуйки мусковита и гидрослюды. К терригенному материалу относятся также единичные зерна минералов тяжелой фракции: титанита, циркона, граната, турмалина, рутила и др. [Л. 21].

Содержание фосфатов и ванадия, наличие которых в топливе часто обуславливает образование плотных отложений и коррозию поверхностей нагрева, в сланце-кукерсита небольшое. По данным Б. К. Торпана в составе пластов и пропластов кукерсита содержание  $P_2O_5$  равно 0,01%. Содержание ванадия в воздушно-сухих сланцах находится, согласно колориметрическим определениям Ю. Л. Халдна [Л. 22], в пределах 0,0016—0,0036%. При этом он связан, в основном, с терригенной частью сланца, где его содержание близко к среднему содержанию ванадия в глинах. В карбонатной части сланцев содержание ванадия  $V < 0,001\%$ . Хлора в неорганической части сланца-кукерсита не обнаружено.

<sup>1</sup> В действительности не более 0,3%. При длительном хранении проб сланца в размельченном виде увеличивается содержание сульфатной серы [Л. 19].

Указанные в табл. 2—2 «органические» CaO и MgO являются, по данным Б. К. Торпана, несреагировавшими с угольной и азотной кислотами частями CaO и MgO сланцев, содержание которых пропорционально количеству органических примесей. Б. К. Торпан считает эти соединения компонентами первоначальной растительной золы [Л. 20, 23].

Содержание гигроскопической воды сланца-кукерсита приблизительно пропорционально содержанию терригенной части. Можно предположить, что значительная часть этой воды адсорбирована гидрослюдами.

Гидратную воду, которая не выделяется при сушке до  $110^{\circ}\text{C}$ , содержат в сланце-кукерсите гидрослюды (в среднем ок. 7,7%). Небольшое количество гидратной воды может быть обусловлено также наличием лимонита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), однако содержание этих минералов в сланцах лишь предполагается. В сумме неорганическая часть сланца-кукерсита содержит гидратной воды в среднем около 1%.

## **б) Горючие сланцы Ленинградского, Приволжского и других месторождений**

Горючие сланцы Ленинградской области являются, как и сланец-кукерсит, отложениями нижнего силура и близки к нему по своим характеристикам. Из месторождений Ленинградской области (Гдовское, Веймарское, Луга-Волосовское, Чудовское) производственное значение имеет только Гдовское месторождение, являющееся в геологическом отношении восточным крылом Прибалтийского сланцевого бассейна. Сланцы Гдовского месторождения отличаются от эстонских сланцев, главным образом, лишь несколько большим, в среднем на 6—7%, содержанием минеральной части (в первую очередь за счет терригенной массы). В основном для гдовских сланцев применима та же характеристика, что и для сланца-кукерсита [Л. 24].

Месторождения горючих сланцев в Приволжье являются геологически более молодыми отложениями юрского периода. Несмотря на разбросанность отдельных месторождений, по химическому составу они очень сходны между собой. В промышленном отношении наибольшее значение из них имеют Кашпирское месторождение в Куйбышевской и Савельевское в Саратовской областях. Характерные для сланца-кукерсита гнездышки органического вещества у волжских сланцев отсутствуют. Их органическая масса равномерно распределена в породе в виде мелких зернышек. Органическая масса волжских сланцев содержит относительно много серы и кислорода (табл. 2—3). В неорганической массе преобладают терригенные материалы (кварц, глинистые материалы), вследствие чего содержание гигроскопической влаги (ок. 3%) выше, чем в сланце-кукерсите (ок. 0,5%). Карбонатная часть составляет 16—30% от сухой массы сланцев, а органическая масса — 25—29%. Дисульфата железа содержится в сухих сланцах 1,5—2,5%.

Встречаются также горючие сланцы, в которых нет карбонатной части. В качестве примера можно привести сланцы нижнекембрийского происхождения в Эстонской ССР, известные под названием диктионемовых сланцев. Запасы этого месторождения превышают запасы сланца-кукерсита в Прибалтийском бассейне. Состав и свойства диктионемовых сланцев района Маарду (недалеко от г. Таллина) исследовали О. Т. Киррет и др. [Л. 25]. Они имеют темную окраску, мелкозернистую структуру (величина зернышек в подавляющем количестве менее 10 мк) и содержат органического вещества всего лишь 15—18% от сухой массы. Кроме того в них содержатся в небольших количествах окиси железа (2,9—3,9%), микрокристаллический пирит (3,7—4,5%), сульфат кальция и магния (2,7—3,2%), ортоклаз (и альбит) (35,4—43,6%), кварц (11,5—15,8%) и неидентифицированные глинистые материалы (13,8—20,7%). Карбонатов в этом сланце очень мало ( $\text{CO}_2 = 0,1—0,5\%$ ). Установлено также наличие некоторого количества фосфорита ( $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,2—0,3\%$ ). Средние данные химического анализа диктионемовых сланцев приведены в табл. 2—4. Вследствие малого содержания органического вещества (высшая теплота сгорания сухих сланцев составляет лишь 1150—1250 ккал/кг) они в качестве топлива не применяются, но опыты по обогащению проводятся.

Таблица 2—3

Элементарный состав органического вещества  
водских сланцев, в % (вместе с гидратной  
водой минералов неорганической массы)

	Кашпирские	Савельевские
C	65,8	64,4
H	8,1	8,1
S	8,0	7,9
N	1,2	1,3
O	16,9	18,3

Таблица 2—4

Средние данные химических анализов сухой массы диктионемовых  
сланцев месторождения Маарду, в %.

$\text{SiO}_2$	50,92	$\text{SO}_3$	0,83
$\text{Al}_2\text{O}_3$	11,33	$\text{P}_2\text{O}_5$	0,23
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,98	MnO	0,02
FeO	2,36	Гидратная вода	0,98
$\text{FeS}_2 + \text{FeS}$	3,89	$\text{CO}_2$	0,24
CaO	0,74	S органич.	0,43
MgO	1,19	C	11,22
$\text{K}_2\text{O}$	6,90	H	1,36
$\text{Na}_2\text{O}$	1,30	N	0,60
$\text{TiO}_2$	0,73	O	2,70
		Всего	100,00

## 2—2. ВЛИЯНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ НА РАСЧЕТНЫЙ СОСТАВ СЛАНЦЕВ

Большие трудности точного определения состава неорганической части топлива были причиной применения на практике понятия содержания золы. Под содержанием золы топлива понимается остаток от прокаливания пробы топлива (обычно 1 г) в фарфоровом тигле при определенной температуре до достижения постоянного веса. В различных странах для разных топлив установлены соответствующие температуры озоления от 700 до 950° С. Содержание золы сланцев определяется в СССР по ГОСТ 6381—52 при температуре  $800 \pm 25^\circ \text{С}$ . Таким образом содержание золы является условным понятием, т. к. при нагревании в неорганической части топлива происходят различные процессы разложения и соединения. Вследствие этих процессов и в зависимости от характера неорганической части топлива, содержание золы может оказаться менее или более фактического содержания неорганического вещества.

Главной причиной различия содержания золы и неорганической части в горючих сланцах является углекислый газ, выделяющийся при нагревании из карбонатов, содержащихся в сланцах до 25% от сухой массы. Содержание карбонатного  $\text{CO}_2$  определяется по ГОСТ 6383—52 посредством переработки пробы сланцев соляной кислотой; при этом выделяющийся  $\text{CO}_2$  абсорбируется и взвешивается. Но и сумма содержаний золы ( $A$ ) и углекислого газа карбонатов ( $(\text{CO}_2)_k$ ) еще не соответствует количеству неорганической части сланцев. Исследования Х. Раудсеппа показали, что сумма анионов и катионов неорганической части сланца-кукерсита оказалась меньше суммы  $A + (\text{CO}_2)_k$  на 1,9—4,3%, или в среднем на 2—2,2% (в пересчете на сухую массу сланцев) [Л. 26]. Причинами увеличения веса золы оказались образования  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в результате сгорания связанного с марказитом  $\text{FeS}_2$  железа и сульфата кальция,  $\text{CaSO}_4$  — вследствие соединения выделившегося при сгорании марказитной серы  $\text{SO}_2$  с образовавшейся после разложения карбонатов известью. При этом условное содержание  $\text{SO}_3$  в золе (в пересчете на %% от сухой массы сланцев) увеличилось с 0,07% до 1,8—4,2%, оставаясь приблизительно пропорциональным содержанию  $\text{FeS}_2$  в сланцах. Частично этот прирост веса, происшедший вследствие сульфатизации золы, компенсируется улетучиванием гидратной (кристаллической) воды минералов (гидрослюд, гипса, лимонита) при озолении.

В нормативных материалах по характеристикам топлив СССР, принятых за основу при теплотехнических расчетах [Л. 27], горючей массой топлива считается сумма ее органической массы, неорганической серы дисульфидов железа (пирита, марказита), а также гидратной воды минералов. Из-за последнего нормативные данные содержания водорода, а в особенности кислорода в горючих сланцах являются условно завышенными.

Для того, чтобы сумма составных частей горючих сланцев равнялась бы 100%-м, определенное лабораторным путем содержание золы  $A$  за-

менено, по предложению ВТИ, «исправленным» содержанием золы  $A_{\text{испр}}$ . Тогда:

$$W^p + A_{\text{испр}}^p + (\text{CO}_2)_k^p + S_k^p + S_{\text{ор}}^p + C^p + H^p + N^p + O^p = 100\%, \quad (2-1)$$

где

$$A_{\text{испр}}^p = A^p - [2,5(S_a - S_{\text{ст}})^c + 0,375 S_k^c] \left(1 - \frac{W^p}{100}\right) \% \quad (2-2)$$

и  $S_a$  — содержание серы в лабораторной золе (в процентах от сухой массы топлива);

$S_{\text{ст}}$  — содержание сульфатной серы в топливе;

$S_k$  — содержание пиритной (также марказитной) серы в топливе.

При отсутствии лабораторных данных по содержанию серы в золе, величину  $[2,5(S_a - S_{\text{ст}})^c + 0,375 S_k^c]$  предлагается заменить следующими приближенными значениями (в %):

для эстонских и гдовских сланцев	— 2,0
для кашпирских	— 3,8
для савельевских	— 3,1
для озинских	— 2,4

Причисление пиритной серы к горючей части топлива правильно по отношению к подавляющему большинству твердых топлив. Вследствие отсутствия извести, пиритная сера улетучивается при горении в виде двуокиси серы  $\text{SO}_2$ , что необходимо учитывать при расчете и анализе состава газообразных продуктов сгорания. При этом количество золы уменьшается в сравнении с минеральной частью, т. к. остающийся в золе после горения пирита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  составляет по весу  $\frac{2}{3}$  от первоначального количества  $\text{FeS}_2$ . Содержащуюся в карбонатных сланцах пиритную (или марказитную) серу также допустимо причислять к горючей части сланцев с целью сохранения одинакового строения топливных таблиц и для упрощения расчета расхода кислорода, необходимого для сжигания. Однако при расчете газообразных продуктов сгорания надо иметь в виду возможность соединения образовавшейся при горении двуокиси серы с золой.

Наряду с превращениями, вызывающими расхождение в содержании неорганической части и золы, при озолении сланцев происходят и такие превращения, которые не вызывают изменений в весе (например, соединение образовавшееся от распада карбонатов  $\text{CaO}$  с  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и др.).

### 2—3. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ НА ТЕПЛОТУ СГОРАНИЯ СЛАНЦЕВ

Неорганическая часть влияет на теплоту сгорания сланцев не только как балластная масса, уменьшающая содержание теплотворной органической массы, но также и эндо- и экзотермическими эффектами, сопутствующими ее превращению при нагревании.

Ввиду того, что при калориметрическом определении теплоты сгорания карбонаты разлагаются практически полностью, то к измеренной теплоте сгорания сланцев прибавляют теплоту разложения карбонатов, равную  $9,7(\text{CO}_2)_\kappa$  ккал/кг. В реальных условиях сжигания сланцев их карбонаты также частично разлагаются, уменьшая соответственно полезное тепловыделение. Таким образом, согласно нормативному методу расчета котельных агрегатов, располагаемое тепло  $Q_R^p$  определяется по формуле:

$$Q_R^p = Q_H^p - 9,7 \kappa (\text{CO}_2)_\kappa^p + Q_{\text{в.внш}} + i_{\text{тл}} + Q_\phi, \quad (2-3)$$

где  $\kappa$  — коэффициент разложения карбонатов, который принимается при слоевом сжигании равным 0,7 и при камерном — 1,0;

$Q_{\text{в.внш}}$  — тепло, внесенное с поступающим в котельный агрегат воздухом, при подогреве последнего вне агрегата;

$i_{\text{тл}}$  — физическое тепло топлива;

$Q_\phi$  — тепло, вносимое в агрегат с паровым дутьем.

В табл. 2—5 приведены выдержки из вышеупомянутых нормативных материалов, характеризующие расчетные показатели горючих сланцев СССР. Показатели для эстонского сланца-кукерсита относятся к распространённым в настоящее время способам добычи отборкой породы в забоях вручную. С переходом на новые способы добычи, эти цифры требуют уточнения.

По формуле (2—3) получается, что располагаемое тепло эстонских сланцев указанного в табл. 2—5 состава получается при пылевидном сжигании на 40 ккал/кг, или на 1,5%, ниже чем при слоевом. В действительности однако, при учете других химических превращений, протекающих в минеральной части сланца наряду с разложением карбонатов, эта разница значительно сокращается.

Величины наиболее существенных тепловых эффектов превращений отдельных компонентов минеральной части сланцев приведены в табл. 2—6. Приняв, например, за основу средние данные Х. Я. Мяндретса и В. Х. Кикаса [Л. 28] по составу различных золых остатков сланца-кукерсита, можно вычислить приблизительный суммарный тепловой эффект неорганической части. При этом следует учесть, что фактическая степень разложения карбонатов при пылевидном сжигании сланца-кукерсита в шахтно-мельничной топке с фронтным расположением амбразур получается  $\kappa_{\text{CO}_2} = 0,90$ , а при слоевом сжигании 0,7. Степень выго-

Расчетные характеристики горючих сланцев СССР

Район месторождения		Эстонская ССР	Ленинградская обл.	Куйбышев- ская обл.	Саратовская область		
Месторождение	—		Гдовское	Кашпирское	Савельевское	Озинское	
1	2	3	4	5	6	7	
Рабочая масса топлива	Состав, %	$W^P$	15,0	15,0	20,0	20,0	21,0
		$A_{испр}^P$	37,4	43,8	45,8	48,7	49,5
		$(CO_2)_K^P$	13,8	14,9	9,6	8,0	5,5
		$S_K^P$	1,1	1,0	1,8	1,2	1,3
		$S_{ор}^P$	0,4	0,3	1,8	1,7	1,2
		$C^P$	25,0	19,3	15,0	14,2	14,6
		$H^P$	3,2	2,5	1,8	1,8	1,9
		$N^P$	0,1	0,1	0,3	0,3	0,4
		$O^P$	4,0	3,1	3,9	4,1	4,6
		Низшая теплота сго- рания, ккал/кг	$Q_H^P$	2720	2080	1510	1430
Состав сухой массы, %	$A^c$	46,0	53,5	61,0	64,0	65,0	
	$(CO_2)_K^c$	16,2	17,5	12,0	10,0	11,0	

		1	2	3	4	5	6	7
Максимальная	Влажность, %	$W_{\text{макс}}^p$	18	18	25	25	25	25
	Зольность, %	$A_{\text{макс}}^p$	50	55	65	65	65	68
	Углекислота карбонатов, %	$(\text{CO}_2)_{\text{макс}}^p$	18	20	13	13	13	9
Влага аналитической пробы, %	$W^a$	0,6	0,6	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Выход летучих на горючую массу, %	$V^r$	90,0	90,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
Теплота сгорания в бомбе, ккал/кг	$Q_0^r$	8940	8870	7210	7200	7200	7200	7180
Температура плавления золы °С	Начала деформации	$t_1$	1220 1150 ÷ 1400	1250 1140 ÷ 1430	1050 980 ÷ 1090	1120 1000 ÷ 1320	1075 800 ÷ 1400	1075 800 ÷ 1400
	Начала размягчения	$t_2$	1400 1275 ÷ > 1500	1360 1220 ÷ > 1500	1120 1020 ÷ 1170	1200 1060 ÷ 1390	1170 1000 ÷ 1500	1170 1000 ÷ 1500
	Начала жидкоплавкого состояния	$t_3$	1430 1300 ÷ > 1500	1375 1230 ÷ > 1500	1140 1040 ÷ 1180	1230 1140 ÷ 1400	1190 1010 ÷ > 1500	1190 1010 ÷ > 1500
Характеристика остатка					Порошкообразный			

## Основные тепловые эффекты неорганической части горючих сланцев, в ккал/кг

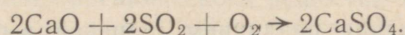
## А. Эндотермические

Разложение $\text{CaCO}_3$	на 1 кг $\text{CaCO}_3$	433		
Разложение $\text{MgCO}_3$	на 1 кг $\text{MgCO}_3$	326		
Разложение карбонатов при среднем отношении $\text{CaCO}_3$ и $\text{MgCO}_3$			на 1 кг $\text{CO}_2$	970
Выделение гидратной воды гидрослюд	на 1 кг гидрослюд	43,2	на 1 кг $\text{H}_2\text{O}$	600

## Б. Экзотермические

Горение $\text{FeS}_2$	на 1 кг $\text{FeS}_2$	1694	на 1 кг серы	3176
Образование $\text{CaSO}_4$ из $\text{CaO}$ , $\text{SO}_2$ и $\text{O}_2$	на 1 кг $\text{CaO}$	2130	на 1 кг серы	3730
Соединение $\text{CaO}$ с силикатами и др., условно как при образовании $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ или $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	на 1 кг $\text{CaO}$	296	на 1 кг: $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	193 105

рания марказита  $\kappa_{\text{FeS}_2}$  составляет соответственно приблизительно 0,9 и 0,6. Количество свободной  $\text{CaO}$  составляет при обоих способах сжигания в среднем 0,4 от всего  $\text{CaO}$  сланцев. При вычислении теплового эффекта принято полное соединение образующегося при сгорании марказита  $\text{SO}_2$  с известью по формуле



Предполагается, что остальная часть извести находится в соединениях с силикатной частью сланцев.

Результаты, вычисленные для эстонских сланцев среднего состава, указанного в табл. 2—5, приведены в табл. 2—7.

Очевидно, что в реальных условиях топочных процессов располагаемое тепло данного сланца при пылевидном сжигании не ниже на 1,5%, как получается по формуле (2—3), а приблизительно на 5 ккал/кг, или на 0,2% выше, чем при слоевом сжигании. Этот пример показывает

Приближенный расчетный тепловой эффект превращений неорганической части  
сланца-кукерсита

	Способ сжигания	
	пылевид- ный	слоевой
I. Исходные данные		
$(\text{CO}_2)_\text{к}^\text{P}$ %	13,8	13,8
$\text{S}_\text{к}^\text{P}$ %	1,1	1,1
Содержание гидратной воды гидрослюд	0,5	0,5
$\kappa_{\text{CO}_2}$	0,9	0,7
$\kappa_{\text{FeS}_2}$	0,9	0,6
II. Расчет теплового эффекта, ккал/кг		
1) Разложение карбонатов,		
$9,7 \kappa_{\text{CO}_2} (\text{CO}_2)_\text{к}^\text{P}$	-121	-94
2) Дегидратация гидрослюд		
	-3	-3
3) Горение марказита, $31,8 \kappa_{\text{FeS}_2} \text{S}_\text{к}^\text{P}$		
	32	21
4) Образование $\text{CaSO}_4$ , $37,3 \kappa_{\text{FeS}_2} \text{S}_\text{к}^\text{P}$		
	37	25
5) Соединение $\text{CaO}$ с силикатами,		
$2,96 \left[ (\kappa_{\text{CO}_2} - 0,4) \frac{56}{44} (\text{CO}_2)_\text{к}^\text{P} - \kappa_{\text{FeS}_2} \frac{56}{32} \text{S}_\text{к}^\text{P} \right]$	21	12
Итого: на 1 кг сланцев		
	-34	-39
на 1 кг неорг. части		
	-66	-76

также, что пренебрежение различием степеней выгорания марказита, образования  $\text{CaSO}_4$  и соединения  $\text{CaO}$  с силикатами может привести к весьма заметным неточностям при определении располагаемого тепла сланцев.

Эмпирические формулы для приближенного определения теплоты сгорания (в бомбе и высшей) сланцев и содержания в них углерода и водорода в зависимости от суммы  $A^c + (\text{CO}_2)_\text{к}^c$ , предложенные Т. А. Зикеевым [Л. 29], приведены в табл. 2—8. Точность этих формул занижена применением в них одинаковых множителей для величин  $A^c$  и  $(\text{CO}_2)_\text{к}^c$ .

Формулы для приближенного определения теплот сгорания, содержаний углерода и водорода в сухой массе горючих сланцев

$$N = a - b [A^c + (CO_2)_k^c]$$

Наименование величины	N	Эстонские и гдовские сланцы		Волжские сланцы	
		a	b	a	b
Теплота сгорания в бомбе, ккал/кг	$Q_6^c$	9350	95,45	8840	92,9
Теплота сгорания высшая, ккал/кг	$Q_B^c$	9115	92,3	8330	86,4
Содержание углерода, %	$C^c$	80,8	0,805	72,3	0,74
Содержание водорода, %	$H^c$	9,8	0,095	7,9	0,076

Этот недостаток устранен в формулах (2—4) и (2—5), выведенных Г. К. Сааром для эстонских сланцев, где введены поправки на все тепловые эффекты неорганической части топлива:

$$Q_6 = 87,77 G + 10,01 A - 22,08 (CO_2)_k \text{ ккал/кг,} \quad (2-4)$$

$$Q_p = 82,23 G^p + 10,17 A^p - 22,27 (CO_2)_k^p - 5,97 W^p + \\ + (1 - k) [14,44 (CO_2)_k^p - 3,8 A^p] + Q_{в. \text{внш}} + i_{\text{тл}} + Q_{\text{ф}} \text{ ккал/кг,} \quad (2-5)$$

где, кроме уже принятых обозначений,

$$G = 100 - A - (CO_2)_k - W \%. \quad (2-6)$$

Аналогично получены Г. К. Сааром статистические формулы для определения содержаний органического вещества  $O$  (2—7) и пиритной серы  $S_k$  (2—8):

$$O = G + 0,068 \cdot [A - 1,257 (CO_2)_k] \%, \quad (2-7)$$

$$S_k = 0,06 \cdot [A - 1,257 (CO_2)_k] \%. \quad (2-8)$$

При расчете количества продуктов сгорания по органической массе к влаге топлива необходимо добавить гидратную воду, количество которой составляет в среднем  $0,37 S_k$ .

## Глава третья

### ПРЕВРАЩЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ СЛАНЦЕВ В ТОПОЧНЫХ ПРОЦЕССАХ

#### 3—1. РАСПАДЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ НА ФРАКЦИИ ПРИ ДРОБЛЕНИИ И РАЗМОЛЕ

Для процессов, происходящих в топках с неорганической частью топлива, имеет значение характер контакта во время горения между различными минералами, содержащимися в топливе. При слоевом процессе, когда топливо сжигается в сравнительно больших кусках, структурные размеры минералов в топливе значительно больше размеров подавляющей массы кусков топлива. Вследствие этого содержание минеральных примесей в них находится в той же пропорции, что и в топливе исходного состава.

При пылевидном сжигании, когда подавляющее большинство частичек топлива имеют размеры меньше 90 мк, некоторое заметное число частичек может быть равно по величине, или даже меньше содержащихся в смеси отдельных зерен минералов. Поэтому отдельные мелкие частицы пылевидного топлива могут иметь весьма различный состав и можно предположить, что часть минералов может пройти топочные процессы без соприкосновения друг с другом.

Состав неорганической примеси частиц сланца можно характеризовать соотношением между условной терригенной ( $T$ -терригенная часть вместе с аутигенными минералами) и карбонатной ( $K$ ) частями.  $K$  и  $T$  могут быть определены по содержанию золы ( $A$ , %) и карбонатной углекислоты ( $(CO_2)_k$ , %), а именно:

$$K = 2,27 (CO_2)_k \%, \quad (3-1)$$

$$T = A_{испр} - 1,27 (CO_2)_k \%. \quad (3-2)$$

и

$$\frac{T}{K} = 0,44 \frac{A_{испр}}{(CO_2)_k} - 0,56 \approx 0,44 \frac{A^c - 2,0}{(CO_2)_k^c} - 0,56. \quad (3-3)$$

Для различных слоев сланца-кукерсита отношение  $T : K$  имеет значение от 0,3 до 1 (рис. 2—1). Товарные сланцы содержат, кроме материала из сланцевых слоев, еще куски известняковой породы, в которых содержание терригенной части весьма небольшое ( $T : K \approx 0,15$ ). Большие гнезда известняка содержатся также непосредственно в некоторых сланцевых слоях (особенно в слое F).

Так как известняк механически значительно прочнее массы горючих сланцев в целом, то при размельчении партии сланца-кукерсита более крупные фракции обогащаются карбонатной частью, в мелких же увеличивает содержание терригенной части (рис. 3—1).

Для получения представления о распределении неорганической части по отдельным фракциям при размол сланца-кукерсита до пылевидного состояния были исследованы пробы пыли, взятые на цементном заводе «Пунане Кунда» из бункеров невентилируемых шаровых мельниц грубого и тонкого размол (обе производительностью по 8 т/ч) и на ТЭЦ Кохтла-Ярве при помощи отсосной трубки из амбразуры шахтной мельницы ШМА-1500/1181 [Л. 30]. Данные ситовых анализов указанных проб и их характеристики приведены в табл. 3—1. Результаты фракционного распределения органической, карбонатной и терригенной частей указанных проб, приведенные в табл. 3—1, представлены на рис. 3—2 и 3—3 в координатной сетке логарифмического нормального закона весового распределения фракций [Л. 31]. Из них видно следующее:

1. Размельчение минеральной части протекает приблизительно по логарифмическому нормальному закону (зависимости на диаграммах почти прямолинейные), причем карбонатная часть преобладает в более крупных фракциях, а терригенная — в мельчайших фракциях.

2. Распределение органической части заметно отклоняется от логарифмического нормального закона в сторону увеличенного содержания в средних фракциях пыли (60—90 мк).

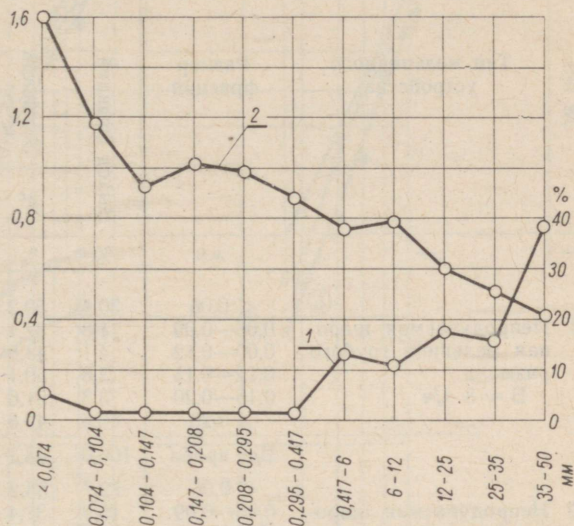


Рис. 3—1. Изменение соотношения терригенной и карбонатной частей по фракциям сланца-кукерсита, размельченного в дробилке Блека до размеров кусков ниже 50 мм (по данным И. Качана, Механобр).

1 — выход фракций в %, 2 — соотношение  $\frac{T}{K}$ .

Характеристики фракций ситового анализа пыли сланца-кукерсита

№ п/п	Тип мельничного устройства	Размер фракций	Выход фракций	Зольность	Содержание карбо- натной углекислоты	Соотношение терриг- и карб. частей	Распределение по фракциям:					
							A <sup>c</sup>	(CO <sub>2</sub> ) <sub>к</sub> <sup>c</sup>	T/K	Органическая часть	Карбонатная часть	Терригенная часть
—	—	мм	%	%	%	—	%	%	%			
1	Непродуваемая шаро- вая мельница грубого размола В ≈ 8 т/ч	< 0,06	30,4	50,2	12,4	1,16	32,3	22,3	39,5			
		0,06—0,09	11,8	37,1	10,9	0,86	17,3	7,7	10,1			
		0,09—0,12	4,1	43,8	16,3	0,57	4,6	4,0	3,4			
		0,12—0,15	3,8	50,1	20,0	0,50	3,3	4,5	3,5			
		0,15—0,20	3,3	51,6	21,2	0,47	2,6	4,2	3,0			
		> 0,20	46,6	49,8	20,5	0,46	39,9	57,3	40,5			
	Вся проба	100,0	48,2	16,7	0,66	100,0	100,0	100,0				
2	Непродуваемая шаро- вая мельница тонкого размола В ≈ 8 т/ч	< 0,06	72,7	55,2	17,4	0,79	63,7	73,6	82,5			
		0,06—0,09	15,9	37,4	13,8	0,58	24,1	12,8	10,3			
		0,09—0,12	5,9	41,8	18,4	0,39	7,4	6,3	3,5			
		0,12—0,15	3,0	49,5	22,3	0,37	2,7	3,9	2,1			
		0,15—0,20	1,2	50,9	23,2	0,37	1,0	1,6	0,9			
		> 0,20	1,3	51,0	29,7	0,35	1,1	1,8	0,7			
	Вся проба	100,0	51,2	17,2	0,70	100,0	100,0	100,0				
3	Шахтная мельница ШМА-1500/1181	< 0,06	58,2	46,7	13,8	0,87	55,9	51,6	74,1			
		0,06—0,09	21,6	33,2	13,4	0,46	27,6	18,7	14,2			
		0,09—0,12	10,1	41,5	21,1	0,26	9,2	13,8	5,9			
		0,12—0,15	6,6	47,6	26,0	0,21	4,3	11,1	3,6			
		0,15—0,20	1,8	46,6	25,4	0,21	1,2	2,9	1,0			
		> 0,20	1,7	39,0	17,2	0,39	1,8	1,9	1,2			
	Вся проба	100,0	43,3	15,5	0,61	100,0	100,0	100,0				

Такое распределение обусловлено структурой сланца-кукерсита — мелкозернистостью терригенной части и наличием крупных кусков известняковой породы. Скопление самой мягкой части сланца — органического вещества — в средние по крупности фракции пыли и заметное отклонение ее распределения от логарифмического нормального закона объясняется относительно крупным размером гнездышек (20—140 мк) и малым удельным весом (ок. 1—1,1 г/см<sup>3</sup>) органической части. Весьма вероятно, что вентилирующее влияние внутренних потоков воздуха при размоле в мельницах оттесняет отделяющиеся легкие частицы орга-

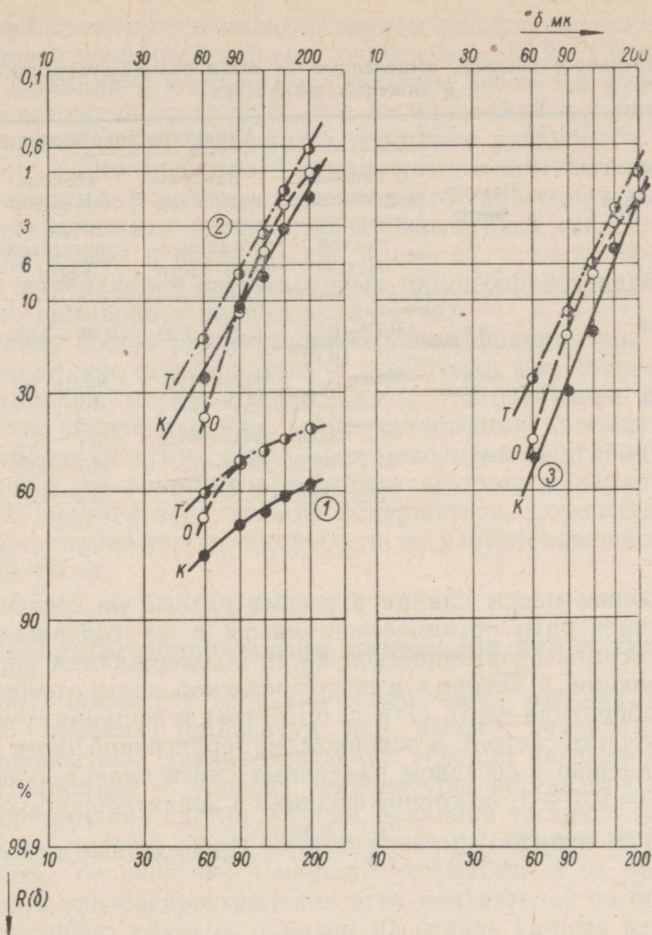


Рис. 3—2 и 3—3. Распределение органической, карбонатной и терригенной частей сланца-кукерсита по ситовым фракциям в сетке координатов логарифмического нормального закона весового распределения фракций.

1 — шаровая мельница грубого размола; 2 — то же, тонкого размола; 3 — шахтная мельница. О, К и Т — то же, что на рис. 2—1.

нического вещества из сферы ударов мелющих элементов даже в непродуваемых шаровых мельницах.

Дальнейшее исследование ситовых фракций производилось их разделением в тяжелых жидкостях (в растворах  $\text{CaCl}_2$  с удельными весами 1,2 и 1,4  $\text{г/см}^3$ ) с применением центробежного сепаратора. Основные результаты этих разделений, приведенные в табл. 3—2, показывают глу-

Фракции предельного состава, выделенные из пыли сланца-кукерсита сепарацией в тяжелых жидкостях

Наименование	Размерность	Характеристика фракции			
		с наиболее карбонатной неорганической частью	с наибольшим содержанием неорганической части	с наибольшим содержанием органической части	с наиболее терригенной неорганической частью
Размер фракций	мм	0,12—0,15 (0,2)	0,15—0,20	0,06—0,09	ниже 0,06
Удельный вес	г/см <sup>3</sup>	более 1,4	более 1,4	ниже 1,2	ниже 1,2
Выход фракций	%	1,3—2,7	0,9—2,4	4,9—10,9	8,2—19,6
A <sup>c</sup>	%	56,7—60,8	56,7—64,5	9,67—11,2	9,94—11,6
(CO <sub>2</sub> ) <sub>к</sub> <sup>c</sup>	%	31,7—34,2	31,1—35,1	0,67—0,99	0,46—0,65
T/K	—	0,15—0,25	0,15—0,3	3,2—4,5	6—7,3

бокое распадение массы сланца в весьма разные по составу частицы: получены концентраты органической массы с её содержанием около 90% и концентраты неорганической части с содержанием последней более 99%; фракции, в которых в неорганической части значительно преобладает карбонатная часть ( $T/K \approx 0,15—0,3$ ) и фракции, у которых неорганическая часть состоит, в основном, из терригенной части ( $T/K \approx 6—7,3$ ). По сравнению с составом различных слоев сланца-кукерсита, для которых  $T/K = 0,3 \div 1$ , получены фракции в значительно более широких пределах —  $T/K = 0,15—7,3 (= \frac{1}{7,3} \div \frac{7,3}{1})$ . Приведенные в табл. 3—3 дан-

Таблица 3—3

Распределение неорганической части пыли сланца-кукерсита ( $R_{88} = 20,2\%$ , размол в шахтной мельнице) при разделении ситовых фракций в жидкости с удельным весом 1,2 г/см<sup>3</sup>

Соотношение T:K	более 4	4—1,5	1,5—0,67	0,67—0,25	ниже 0,25
Выход неорганического вещества с данным соотношением T:K (в %-ах от всей неорганической массы сланца)	7,6	0,5	55,9	14,9	21,1

Выход неорганического вещества с данным соотношением T:K (в %-ах от всей неорганической массы сланца)

7,6                      0,5                      55,9                      14,9                      21,1

ные дают представление о количественном распределении минеральной части сланцевой пыли шахтной мельницы ( $R_{90} = 20,2\%$ ) при разделении ее ситовых фракций в жидкости с удельным весом  $1,2 \text{ г/см}^3$ .

Из вышеизложенного следует, что во вдуваемой в топку смеси воздуха и сланцевой пыли содержатся зернышки различного состава: частицы органического вещества с прилипшими к ним мелкими неорганическими частицами, в которых преобладает терригенная масса, мелкие зернышки терригенных частиц, кусочки известняка с небольшим количеством терригенных и органических примесей, а также большая часть частичек, в минеральной части которых терригенной и карбонатной частей имеется примерно в равных количествах.

Имея в виду состав разделенных пылевых фракций при пылевидном сжигании и наличие больших кусков известняка в кусковом сланце при слоевом сжигании, можно предположить, что некоторая значительная часть извести, образовавшейся после разложения карбонатов, должна проходить топочный процесс при обоих способах сжигания в виде свободной извести, не реагируя при этом с другими минералами сланца-кукерсита. В летучей золе должно содержаться, следовательно, также некоторое количество терригенной части, не реагировавшей с известью карбонатной части.

### 3—2. ПРОЦЕССЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ПРИ НАГРЕВАНИИ

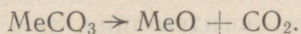
В топочных процессах неорганическая часть топлива подвергается воздействию высоких температур при весьма различных условиях. Основные показатели, характеризующие условия нагревания неорганической части топлива — уровень температуры, состав газовой атмосферы, время пребывания частиц в топке, величина частичек топлива и его неорганической части и др. — зависят главным образом от способа сжигания, а также от нагрузки топочного устройства и от равномерности распределения или распространения этих показателей по объему топки.

В последующем, главным образом на основе данных из области керамики, рассматриваются процессы превращения встречающихся в горючих сланцах отдельных минералов и их смесей при высоких температурах в среде дымовых газов.

#### а) Зернышки, состоящие из одного минерала, в окисляющей атмосфере

##### 1) Карбонаты

Наиболее характерной частью неорганической массы топливных сланцев СССР являются карбонаты кальция ( $\text{CaCO}_3$ , кальцит) и магния ( $\text{MgCO}_3$ , магнезит и  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , доломит). Карбонаты разлагаются при нагревании по формуле:



Вследствие того, что распадение карбонатов связано с большими эндотермическими эффектами, то по соответствующим термограммам дифференциального термоанализа можно установить, что диссоциация чистого  $\text{CaCO}_3$  начинается приблизительно при  $800^\circ\text{C}$  и что начало интенсивной диссоциации имеет место при  $850\text{--}900^\circ\text{C}$  [Л. 21]. Для магнезита соответствующие температуры ниже приблизительно на  $250^\circ\text{C}$ . Температуры плавления образовавшихся при разложении окисей очень высокие: для  $\text{CaO}$   $2570^\circ\text{C}$  и для  $\text{MgO}$   $2800^\circ\text{C}$ .

## 2) К в а р ц

При медленном нагревании кварц меняет свою кристаллическую структуру несколько раз: тригональный  $\beta$ -кварц превращается при  $575^\circ\text{C}$  в гексагональный  $\alpha$ -кварц, а последний, при  $870^\circ\text{C}$ , — в гексагональный  $\alpha$ -тридимит, что в свою очередь при  $1470^\circ\text{C}$  превращается в  $\alpha$ -кристобалит.  $\text{SiO}_2$  плавится при  $1713^\circ\text{C}$ . При быстром нагревании изменения при  $870^\circ\text{C}$  и  $1470^\circ\text{C}$  могут и не произойти и  $\alpha$ -кварц превращается при  $1477^\circ\text{C}$  в жидкое кварцевое стекло.

## 3) О р т о к л а з

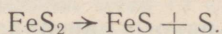
Ортоклаз ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) разлагается при  $1170^\circ\text{C}$ , превращаясь в лейцит  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  и в жидкое шлаковое стекло.

## 4) Г и д р о с л ю д ы

При температуре до  $120^\circ\text{C}$  гидрослюды выделяют адсорбированную воду, а при  $450\text{--}700^\circ\text{C}$  — гидратную воду. При температурах  $850\text{--}1200^\circ\text{C}$ , в зависимости от состава гидрослюд, начинается образование кристаллов новых соединений и появление жидкой стекловидной фазы. Расплавы образуются при температурах  $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ . При быстром нагревании зернышек одновременно с выделением воды может плавиться их наружная поверхность, вследствие чего образуются характерные полые шлаковые шарики, вздутые выделяющимся водяным паром. Имеет место также улетучивание некоторой части щелочей [Л. 14]. По данным Д. И. Августника и др. [Л. 32], в результате нагревания гидрослюды при  $1100^\circ\text{C}$  образуются  $\alpha \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и стекловидная фаза. При более высоких температурах и длительном нагревании в качестве окончательных продуктов образуются корунд ( $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ ), муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) и стекловидная фаза.

## 5) Д и с у л ь ф и д ы ж е л е з а (п и р и т, м а р к а з и т)

Структурное превращение марказита в пирит происходит при  $400^\circ\text{C}$ . При  $570^\circ\text{C}$  начинается разложение пирита по формуле:



$\text{FeS}$  плавится при  $1190^\circ\text{C}$ , но около  $800^\circ\text{C}$  начинается его разложение на железо и серу, которые в присутствии кислорода окисляются в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (плавится при  $1570^\circ\text{C}$ ) и  $\text{SO}_2$  [Л. 14, 34].

6) Л и м о н и т ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) — выделяет воду приблизительно при  $300^\circ\text{C}$ . Образующийся гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) плавится при  $1570^\circ\text{C}$ .

## 7) Г и п с

Образовавшийся после дегидратации при  $120\text{--}180^\circ\text{C}$  из  $\text{CaSO}_4 \cdot$

-  $2\text{H}_2\text{O}$  ангидрит  $\text{CaSO}_4$  начинает разлагаться при температурах свыше  $1200^\circ\text{C}$  на  $\text{CaO}$  и  $\text{SO}_3$ .

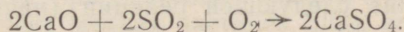
8) Из других минералов апатиты плавятся при температурах  $1285—1650^\circ\text{C}$ , каменная соль ( $\text{NaCl}$ , галит) при  $800^\circ\text{C}$  (испаряется при  $1464^\circ\text{C}$ ).

В заключение следует отметить, что в процессе пылевидного сжигания сланцев, когда температура достигает примерно до  $1350^\circ\text{C}$ , зернышки из отдельных минералов могут превратиться в жидкие капельки (шлаковое стекло из полевого шпата, гидрослюд) или остаются в твердом состоянии ( $\text{CaO}$ , кварц,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Минералы могут также заметно влиять на газовую атмосферу в топке, выделяя  $\text{CO}_2$  (из карбонатов),  $\text{SO}_2$  (из сульфидов),  $\text{H}_2\text{O}$  (из гидрослюдов) и окисей щелочных металлов (из гидрослюдов и ортоклаза).

### б) Взаимные превращения минералов в окисляющей атмосфере

При слоевом сжигании возможность взаимных превращений минералов, находящихся в тесном контакте в относительно крупных кусках, не подлежит сомнению.

При пылевидном сжигании, когда пыль горит на лету, объемная концентрация пыли в топке весьма небольшая. При сжигании сланцев концентрация пыли больше чем при сжигании большинства других видов топлива, но все же на  $1\text{ м}^3$  газов приходится приблизительно лишь  $30—40\text{ см}^3$  пыли. Может возникнуть вопрос — имеются ли при пылевидном сжигании условия для массового контактирования частиц из разных минералов? Если учесть, что при описанных выше опытах сепарации сланцевой пыли большая часть неорганической массы (55,9%) сохраняла после сепарации соотношение терригенной и карбонатной частей в пределах  $1,5—0,67$  (табл. 3—3), то не должно быть сомнения в большом значении контакта различных минералов и в процессе пылевидного сжигания. Кроме непосредственного соприкосновения одни минералы топлива могут повлиять на другие через газовую атмосферу. Например, получаемый в результате горения серы марказита или пирита  $\text{SO}_2$  может быть поглощен известью с образованием ангидрита:



Процессы, происходящие между минералами сланца-кукерсита, представляли в первую очередь интерес в связи с использованием сланцевой золы в качестве строительного вяжущего материала. Поэтому в настоящее время имеются исследования Н. Л. Дилакторского и др. в этой области, представляющие также интерес для теплотехников. Н. Л. Дилакторский и Е. А. Галибина [Л. 21] исследовали изменения неорганической части сланца-кукерсита, освобожденного от органического вещества длительным нагреванием при температуре  $450^\circ\text{C}$ . При медленном подъеме температуры (ок.  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) было установлено раннее на-

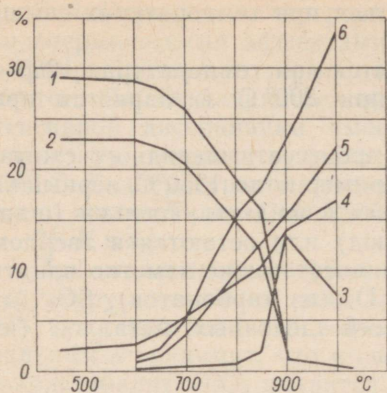
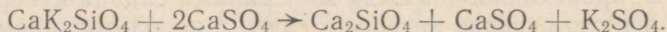


Рис. 3—4. Изменение состава сланцевой золы при нагревании со скоростью  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

1 — CaO в карбонате; 2 — CO<sub>2</sub>; 3 — CaO свободная; 4 — SiO<sub>2</sub> — растворимый, 5 — CaO связанная; 6 — 2CaOSiO<sub>2</sub> [Л. 21].

пример смесь  $15\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 23\% \text{CaO} + 62\% \text{SiO}_2$  плавится при  $1165^{\circ}\text{C}$ ).

Щелочные металлы, всегда привлекающие внимание с точки зрения загрязнения поверхностей нагрева, присутствуют в сланце-кукерсите в составе ортоклаза и гидрослюды. При нагревании ортоклаза в смеси с известью при  $1100\text{—}1150^{\circ}\text{C}$  образуется  $\beta 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и лейцит  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ . При дальнейшем подъеме температуры происходит разложение лейцита. В качестве промежуточных продуктов образуются  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , а окончательными продуктами нагревания смеси являются  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $23\text{CaO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{SiO}_2$ . В продуктах нагревания смесей гидрослюды (мусковита) и извести рентгенографическим методом установлено наличие  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\beta 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CaSiO}_4$  и  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  [Л. 36, 37, цит. в Л. 33]. При наличии в золе  $\text{CaSO}_4$  Х. Я. Мяндрметс считает возможным протекание следующей реакции (начиная с температуры  $1000^{\circ}\text{C}$ ):



Ввиду того, что  $\text{K}_2\text{SO}_4$  дает с  $\text{CaSO}_4$  эвтектику при  $867^{\circ}\text{C}$ , Х. Я. Мяндрметс предполагает, что образующаяся жидкая фаза является причиной образования отложений на поверхностях нагрева котельных установок. По опытам М. А. Кийлер  $\text{CaSO}_4 + (\text{K}, \text{Na})_2\text{SO}_4$  выделяется на поверхности плавленной золы в виде расплава [Л. 38].

Низкими температурами плавления обладают также калиевокальцие-

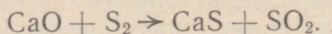
ступление разложения карбонатов (около  $700^{\circ}\text{C}$ ) и соединения образующихся при разложении карбонатов  $\text{CaO}$  с  $\text{SiO}_2$  в дисиликат кальция  $\beta 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (рис. 3—4). Дисиликат кальция плавится при  $2130^{\circ}\text{C}$ . При длительном нагревании (2 ч) при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$  установлено также образование моноалюмината кальция ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ; температура плавления  $1600^{\circ}\text{C}$ ). Источником  $\text{Al}_2\text{O}_3$  являются гидрослюды и ортоклаз. Авторы считают также возможным образование ферритов кальция на базе окислов железа, образующихся при окислении марказита-пирита и дегидратации лимонита.

Комбинации  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и их соединения плавятся, в основном, при температурах выше  $1300\text{—}1350^{\circ}\text{C}$ , но при известных соотношениях также при температурах более низких (на-

вые силикаты с высоким содержанием  $\text{SiO}_2$ , возможность образования которых при сжигании сланца-кукерсита однако не установлена.

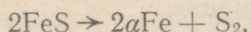
### в) Влияние восстановительной атмосферы

При сжигании топлива в топках образуются зоны с так называемой полувосстановительной атмосферой, где наряду с кислородом имеются еще неполностью сгоревшие продукты ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ , сажа). В топках могут также иметься зоны с восстановительной атмосферой, например, в случаях неравномерного распределения воздуха и сжигаемых продуктов, а также восстановительные «микрзоны» вблизи поверхности горящих кусков топлива или внутри, в порах этих кусков. Восстановительная атмосфера может оказать существенное влияние на поведение многих неорганических компонентов топлива в топочном процессе. Выделяющаяся из дисульфида железа  $\text{FeS}_2$  сера оказывается в восстановительной атмосфере сильным восстановителем. В присутствии карбоната кальция, после превращения его в  $\text{CaO}$ , может образоваться сульфид кальция:



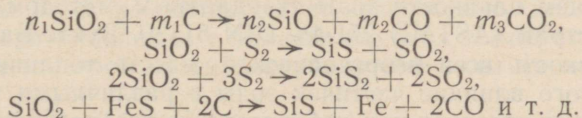
Сульфид кальция, встречающийся часто в летучей золе бурых углей [Л. 39], дает с  $\text{CaSO}_4$  эвтектику при  $850^\circ\text{C}$ , которая считается главной причиной загрязнения конвективных пароперегревателей при сжигании некоторых германских бурых углей [Л. 40, 41, 42, 43 и др.].

Сульфид железа  $\text{FeS}$ , возникающий при разложении дисульфида, разлагается в восстановительной атмосфере на железо и серу:



а в присутствии малого количества кислорода превращается в закись железа  $\text{FeO}$ , образующую в свою очередь с  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , — легкоплавкие соединения и эвтектики с температурой плавления  $980\text{—}1200^\circ\text{C}$ .

Большую роль в процессе загрязнения поверхностей нагрева приписывают образованию при высоких температурах  $\text{SiO}_2$ -тумана. Этот туман состоит из очень мелких частичек  $\text{SiO}_2$ , величиной  $0,05\text{—}0,25 \text{ мк}$  ( $500\text{—}2500 \text{ \AA}$ ) [Л. 44, 45, 46, 14]. Причиной образования  $\text{SiO}_2$ -тумана считается улетучивание в газовой фазе  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiS}$  и  $\text{SiS}_2$ , образовавшихся при температурах выше  $1550\text{—}1650^\circ\text{C}$  вследствие восстановительного действия углерода, серы или сульфида:

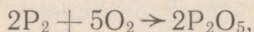


Образующиеся в восстановительной зоне SiO, SiS и SiS<sub>2</sub> снова быстро окисляются в потоке дымовых газов, образуя SiO<sub>2</sub>-туман. Лету-честе SiO<sub>2</sub> при быстром нагревании смесей угля и разных минералов исследовала экспериментально Б. Шнейдер [Л. 47], а Т. Немечек сфо-тографировал SiO<sub>2</sub>-туман электронно-оптическим способом [Л. 14].

Считается возможным образование аналогичного тумана при улету-чивании Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из минералов глины [Л. 14].

При плавлении золы сланца-кукерсита в восстановительной атмосфе-ре (в печи Таммана) при 1500—1850° С также выделяется густая туман-ная фаза, которая, однако, подлежит еще идентифицированию.

В восстановительной атмосфере переходят в газовую фазу также фосфаты, присутствие которых в горючих сланцах, однако, установлено в весьма малом количестве. Под влиянием углерода апатиты и другие фосфаты могут выделять в топочном процессе свободный фосфор, кото-рый в окислительной части топки немедленно сгорает, образуя пента-оксид:



который при температурах топки находится в газообразном состоянии [Л. 14].

### 3—3. ПЛАВЛЕНИЕ ЗОЛЫ И ВЯЗКОСТЬ ШЛАКА

#### а) Плавкость золы сланцев

В СССР плавкость золы топлива характеризуется по ГОСТ 2057-49 по трем температурам:

$t_1$  — начала деформации,

$t_2$  — начала размягчения и

$t_3$  — начала жидкоплавкого состояния.

Эти температуры определяются визуальным наблюдением нагревае-мых в полувосстановительной атмосфере пирамидок золы, полученной лабораторным озолением пробы топлива. В зависимости от температуры начала жидкоплавкого состояния  $t_3$ , золу топлива подразделяют на ту-гоплавкую ( $t_3 > 1425^\circ \text{C}$ ), средне-плавкую ( $t_3 = 1200—1425^\circ \text{C}$ ) и легко-плавкую ( $t_3 < 1200^\circ \text{C}$ ).

Температуры плавления золы горючих сланцев приведены в табл. 2—7. Соответственно вышеприведенному подразделению зола эстонского сланца-кукерсита принадлежит к тугоплавким, а зола волж-ских сланцев — к легкоплавким.

Определением плавкости золы стандартным методом, включая ме-тоды других стран (ASTMD 271-48, DIN 51730, Бунте-Баума), характе-ризуется плавкость всей неорганической массы топлива интегрально. Вследствие этого влияние частичек золы с различными температурами плавления может остаться при лабораторном определении необнаружен-

ным, но в эксплуатации топочных устройств это может быть причиной больших затруднений. Легкоплавкие фракции золы могут зашлаковать поверхность нагрева при значительно более низких температурах, чем можно предположить по характеристикам плавкости золы, или наоборот, при селективном осаждении в шлаковую ванну частичек золы с более высокой температурой плавления, необходимые для жидкого шлакоудаления температуры могут оказаться значительно выше предвиденных.

Большое содержание неорганической части в горючих сланцах, разнообразие его минералов как по составу, так и по свойствам плавкости, и в особенности неоднородное распределение неорганической части на фракции при дроблении и размоле, обуславливали необходимость изучения плавкости золы сланца-кукерсита по отдельным фракциям. Фракции сланца были подготовлены к плавлению по ГОСТ 2057—49, но нагревание проб было проведено в молибденовой печи ВТ 40/400 (до 1450°С) и в печи Таммана (до 2000°С). Пластинки из смеси огнеупорной глины и корунда, на которые устанавливались образцы в печи, пришлось покрывать слоем MgO, во избежание реакции проб с основанием, приводящей к началу плавления образца снизу. Для опытов были использованы фракции сланцевой пыли, характеризованные в табл. 3—1 и фракции размельченного сланца-кукерсита, выделенные П. М. Плачком в коронирующем электросепараторе [Л. 48]. Содержание CaO в лабораторной золе исследованных фракций, рассчитанное по формуле

$$\text{CaO} \approx 1,27 \frac{\text{CO}_2}{A} \%,$$

колебалось в широких пределах, CaO = 5,9—78,9%, чему соответствует условное соотношение терригенной и карбонатной частей —  $T/K$  от 7—5 до 0,12. Основные результаты опытов представлены в табл. 3—4 и на рис. 3—5. Фракции с самым низким удельным весом имеют терригенную неорганическую часть (терригенная часть в 5—7 раз больше карбонатной). Интервал плавления золы этих фракций составляет от  $t_1 = 1050$  до  $t_3 = 1165^\circ\text{C}$ , что совпадает с температурами появления жидкой фазы при нагревании гидрослюд и ортоклаза. Более богатые карбонатной частью фракции плавятся при весьма высоких температурах, в пределах 1750—1900°С.

Отклонение температур плавления золы в области высоких температур от кривой ликвидуса в системе SiO<sub>2</sub> — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — CaO (рис. 3—5, кривая 5) объясняется наличием в сланцевой золе примесей. Следует также отметить, что содержание CaO в исходной золе, отложенное по оси абсцисс на рис. 3—5, не соответствует содержанию CaO в плавленной золе, так как при плавлении в области высоких температур происходит улетучивание некоторой части некарбонатной золы (в первую очередь шелочей).

На рис. 3—6 и 3—7 представлены интегральные кривые для дроблен-

Температура плавления золы и состав фракций сланца-кукерсита (по опытам И. Эпика и Х. Тааля)

Проба	Фракция, мм	Удельный вес г/см <sup>3</sup>	Выход фракций %	Зольность, А <sup>с</sup> , %	Карбо- натная углекис- лота, (СО <sub>2</sub> ) <sub>к</sub> <sup>с</sup> , %	Содер- жание СаО в золе, %	Соотно- шение Т:К	Температуры плавления золы, °С		
								начала дефор- мации	начала размяг- чения	начала жидко- плавкого состояния
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Рядовой, пыль	ниже 0,06	1,18	7,9	11,2	0,56	6,4	7,2	1050	1145	1165
	ниже 0,06	2,07	22,5	63,4	17,4	34,9	0,99	1185	1215	1225
	ниже 0,06	1,70	30,4	50,2	12,4	30,9	1,15	1150	1195	1200
	исходный материал	1,76	100,0	48,2	16,7	44,0	0,65	1150	1270	1300
Рядовой, пыль	ниже 0,06	1,17	15,7	9,94	0,46	5,9	5,1	1070	1150	1165
	ниже 0,06	2,31	57,0	67,7	22,5	42,3	0,72	1170	1240	1245
	ниже 0,06	1,85	72,7	55,2	17,4	40,0	0,79	1150	1220	1225
	исходный материал	1,81	100,0	50,6	17,1	42,9	0,70	1160	1290	1300
Слой „В“	0,84—1,68	1,42	23,6	32,3	7,1	28,0	1,32	1140	1215	1255
	» »	1,44	19,4	32,9	7,5	29,0	1,25	1180	1215	1255
	» »	1,45	16,9	33,3	7,8	29,8	1,2	1180	1220	1255
	» »	1,46	6,7	33,9	8,4	31,5	1,1	1180	1220	1260
	» »	1,50	12,6	35,8	9,7	34,5	0,88	1180	1220	1270
	0,84—1,68	1,81	20,8	46,2	18,4	50,4	0,40	1380	1600	1790
	0,84—1,68	1,53	100,0	36,9	10,8	36,4	0,89	1180	1230	1250

(37,2)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Слой „Е—F“	0,84—1,68	1,62	12,9	38,8	14,8	48,5	0,53	1300	1385	1430
	» »	1,73	16,7	41,0	17,1	53,1	0,44	1300	1535	1730
	» »	1,84	10,3	45,0	21,6	61,1	0,32	1330	1620	1760
	» »	1,92	6,3	48,4	24,6	64,7	0,27	1340	1590	1760
	» »	2,10	15,0	49,7	26,7	68,4	0,22	1385	1715	1790
	0,84—1,68	2,39	38,0	55,0	34,0	78,8	0,13	1405	1805	1830
	0,84—1,68	2,01	100,0	50,4	28,1	71,0	0,34	1302	1700	1760
			(37,2)							
Слой „Е—F“	0,297—0,42	1,52	10,7	36,3	10,7	37,5	0,85	1175	1270	1300
	» »	1,59	12,3	39,3	13,5	43,7	0,75	1245	1335	1370
	» »	1,64	9,3	41,2	15,1	46,6	0,61	1300	1400	—
	» »	1,68	3,9	42,3	16,3	48,9	0,53	1300	1435	1745
	» »	1,85	6,2	46,1	20,9	57,6	0,49	1320	1565	1765
	» »	2,06	11,2	50,6	23,7	59,6	0,32	1900	1665	1755
	0,297—0,42	2,41	46,4	54,9	34,0	78,9	0,12	1415	1800	1870
0,297—0,42	1,97	100,0	48,0	24,4	64,8	0,27	1340	1680	1800	
			(5,5)							

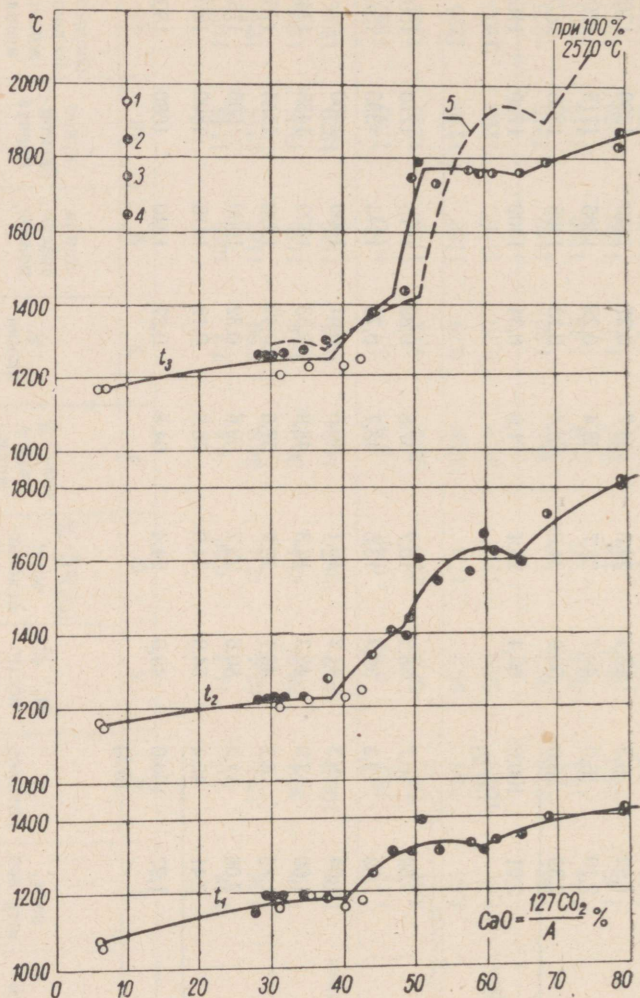


Рис. 3—5. Температуры плавления  $t_1$ ,  $t_2$  и  $t_3$  золы сланца-кукерсита и его выделенных фракций в восстановительной атмосфере в зависимости от содержания CaO в исходной лабораторной золе.

1 — пыль рядового сланца; 2 — слой «В», фракции 0,84—1,68 мм; 3 — слой «Е-Ф», фракции 0,84—1,68 мм; 4 — то же, фракции 0,397—0,42 мм; 5 — температура ликвидуса в тройной системе

$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  при  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 \approx 3 : 1 - 4 : 1$ .

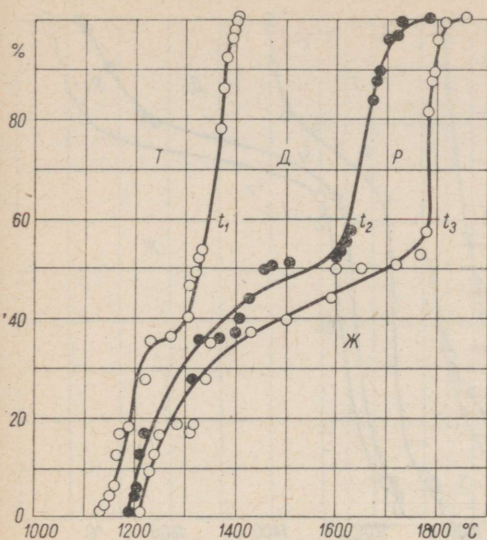


Рис. 3—6. Интегральные кривые плавкости фракций разделенного в электросепараторе дробленки сланца-кукерсита с  $R_{300} = 50,6\%$ ,  $A^c = 42,8\%$  и  $(CO_2)_K^c = 18,0\%$ . Т, Д, Р и Ж — условные зоны твердого, деформированного, размягченного и жидкого состояния фракций.

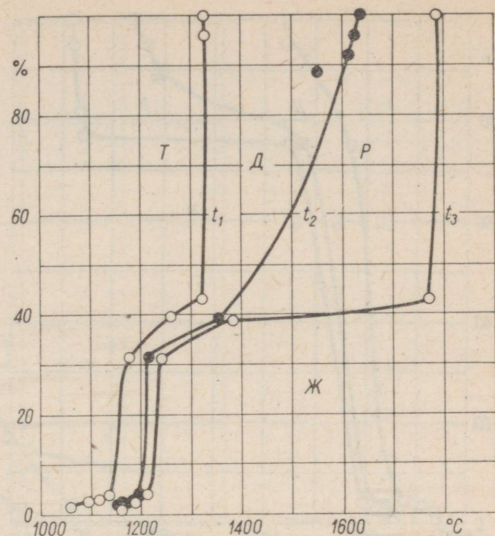


Рис. 3—7. Интегральные кривые плавкости фракции разделенного в жидкости с уд. весом  $1,2 \text{ г/см}^3$  дробленки сланца-кукерсита с  $R_{300} = 38,2\%$ ,  $A^c = 48,2\%$  и  $(CO_2)_K^c = 16,7\%$ . Т, Д, Р и Ж — то же, что на рис. 3—6.

ки сланца-кукерсита, а на рис. 3—8 и 3—9 — для пыли, представляющие зависимости от температуры относительных процентных количеств разделенных фракций минеральной части в пробе, достигших значений характерных температур  $t_1$ ,  $t_2$  и  $t_3$ . (Например, согласно рис. 3—6, при  $t = 1300^\circ\text{C}$  23% фракции имеют  $t_3 \leq 1300^\circ\text{C}$ , 30% —  $t_2 \leq 1300^\circ\text{C}$  и 38% —  $t_1 \leq 1300^\circ\text{C}$ ).

Кривые на указанных рисунках составлены на основе химических анализов разделенных фракций и соответствующих им температур по усредненным кривым  $t_1$ ,  $t_2$  и  $t_3$  на рис. 3—5.

Приведенные кривые показывают, что зола отдельных пылевых фракций сланца-кукерсита плавится, в основном, в пределах температур от  $1150^\circ\text{C}$  до  $1300\text{—}1350^\circ\text{C}$  (ок. 65—75%) и некоторая часть (ок. 25—35%), при температуре выше  $1750^\circ\text{C}$ .

Пределы характерных температур золы  $t_1$ ,  $t_2$  и  $t_3$  эстонских и гдовских сланцев в табл. 2—5 колеблются также в широких пределах (разница более  $200\text{—}250^\circ\text{C}$ ). Причиной этого является, очевидно, различие соотношения терригенной и карбонатной частей в разных пробах сланцев.

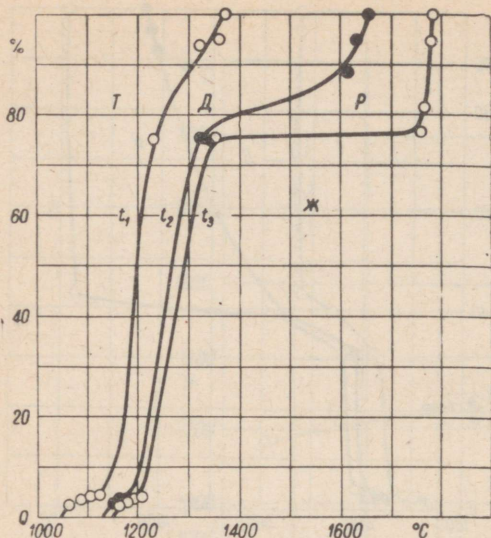


Рис. 3—8. Интегральные кривые плавкости фракции разделенного в жидкости уд. весом  $1,2 \text{ г/см}^3$  сланцевой пыли из неventилируемой шаровой мельницы  $R_{90} = 11,4\%$ ,  $A^c = 50,6\%$  и  $(\text{CO}_2)_K^c = 17,1\%$ .

*T, D, P и Ж* — то же, что на рис. 3—6.

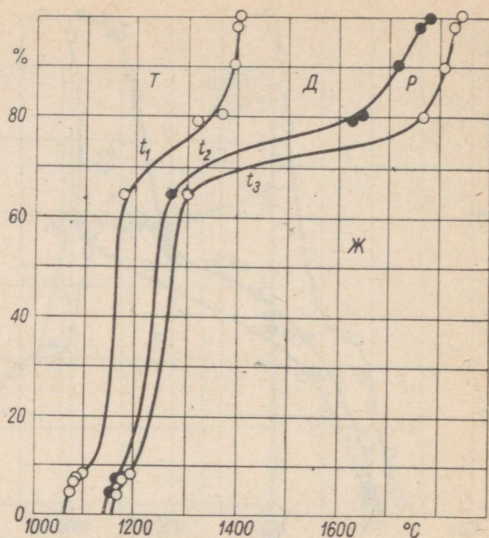


Рис. 3—9. Интегральные кривые плавкости фракции разделенных в жидкости с уд. весом  $1,2 \text{ г/см}^3$  сланцевой пыли из шахтной мельницы.  $R_{90} = 20,2\%$ ,  $A^c = 43,3\%$  и  $(\text{CO}_2)_K^c = 15,5\%$ .

*T, D, P и Ж* — то же, что на рис. 3—6.

## б) Вязкость сланцезольных расплавов

При сжигании топлива с жидким шлакоудалением, как это имеет место в современной топочной технике, необходимо знать вязкостные характеристики топливных шлаков. Содержание большого количества золы в шлаках и связанные с этим большие потери тепла с физической теплотой жидкого шлака, составляющие до 10% и более от теплоты сгорания, обусловили недостаточную актуальность применения этого способа только для энергетического сжигания сланцев. В связи с этим имеется мало данных о вязкости их шлаков.

Отдельные данные о вязкости сланцезольных расплавов опубликованы Е. А. Галилеевой [Л. 49] и М. А. Кийлер [Л. 50], которые определяли вязкость методом уравновешенного шарика. Изображенные на рис. 3—10 кривые вязкости являются типичными для «коротких» шлаков, которые при небольшом снижении температуры сразу загустевают до твердого состояния. При плавлении золы сланца-кукерсита происходило расслоение расплава с выделением отдельной сульфатной фазы, состоящей из  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и небольшого количества  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

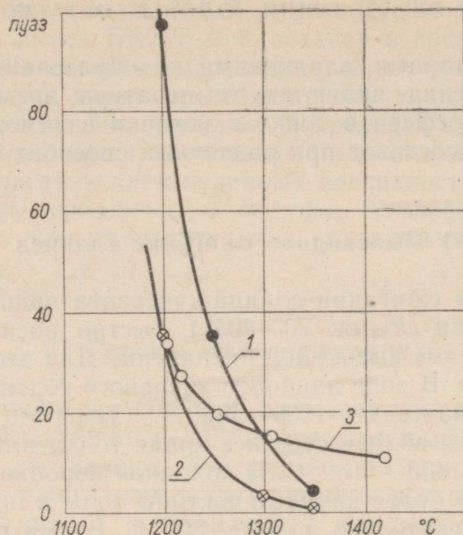


Рис. 3—10. Кривые вязкости расплавленной сланцевой золы.  
 1 — кашпирские и 2 — савельевские сланцы [Л. 49], 3 — сланец-кукерсит [Л. 50]. Состав проб — см. табл. 3—5.

Данные вязкости шлака по одиночным пробам недостаточны для характеристики жидких шлаков сланца-кукерсита. Большое влияние содержания CaO или соотношения терригенной и карбонатной частей в неорганической части сланца на температуру ее плавления обуславливает необходимость исследования вязкостных характеристик в зависимости от этих показателей.

Таблица 3—5

Состав плавленной золы, в % (к рис. 3—10)

Сланец	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O	Примечание
Савельевский	33,95	10,62	12,43	23,52	1,33	15,52	2,57	—
Кашпирский	42,67	11,40	7,36	24,65	1,89	10,79	1,24	—
Кукерсит	36,96	10,17	6,93	41,99	3,31	0,24	0,88	После удаления расплавленного слоя сульфатов

### 3—4. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЗОЛОВЫХ ОСТАТКОВ В ТОПКАХ

Основными факторами, влияющими на образование золовых остатков в процессе горения, являются: температура, время пребывания топлива в топке, атмосфера в топке и условия взаимодействия частичек топлива различных составов при различных способах сжигания.

#### а) Пылевидное сжигание сланцев

При пылевидном сжигании сланца-кукерсита направляемая в топку смесь воздуха и пыли ( $R_{88}$  ок. 20—40%) быстро воспламеняется и достигает вблизи горелок высокой температуры. Для этого требуется времени менее секунды. В зоне наиболее активного горения в центре топки температура поднимается до 1300—1350° С (замерено оптическим пирометром) и снижается вблизи стен и в конце топки вследствие тепловосприятия экранов до 900—1100° С. В холодной воронке и в нижней части топки, куда оседают более крупные частицы золы и шлака, температура газов падает приблизительно до 700—800° С. Время пребывания частичек топлива в топке выражается, в общем, несколькими секундами. Более мелкие частицы, размером менее 100 мк, двигаются, в основном, вместе с топочными газами, а более крупные частицы падают под влиянием собственного веса вниз, в сторону холодной воронки. Можно предположить, что некоторая часть частичек золы осаждается вниз с относительной скоростью, равной скорости поднимающихся вверх топочных газов и может, таким образом, пребывать в топке весьма неопределенно.

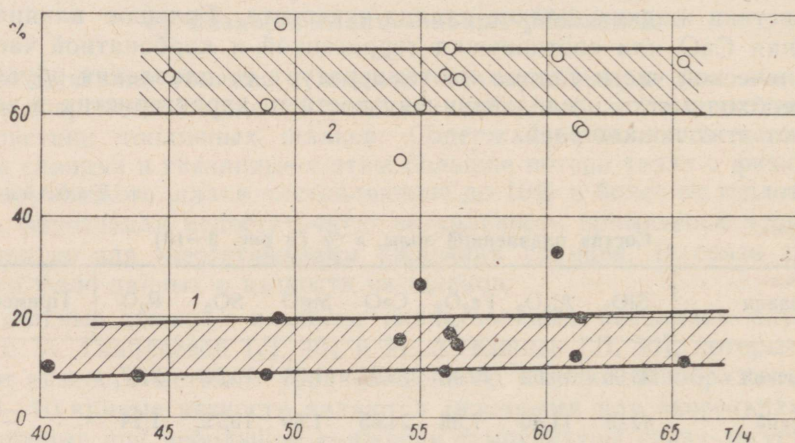


Рис. 3—11. Величина осадки золы сланца-кукерсита в топке (1) и к. п. д. мультициклона (2) котла БКЗ 75—39Ф в зависимости от нагрузки котла.

ное время. По данным балансовых опытов ЦКТИ в шлаковый бункер холодной воронки котла БК375-39Ф оседает в среднем 10—20% золы (рис. 3—11). С уменьшением нагрузки котла в топке снижается температура, увеличивается время пребывания частичек топлива и золы в топке и тонкость пыли. Значительные, в пределах до 100°С, колебания температуры покидающих топку газов при постоянной нагрузке котла обуславливаются загрязнением экранных поверхностей топки, что вызывает необходимость периодической обдувки. Атмосфера топочных газов в зоне горения полувосстановительная, в выходной же части топки окисляющая.

### б) Слоевое сжигание сланцев

Для слоевого сжигания сланцев применяются наклонно-переталкивающие решетки. Колосники решетки, совершающие возвратно-поступательное движение, заставляют слой двигаться в направлении шлакового бункера. Величина сжигаемых в таких топках кусков сланца находится в интервале 0—25 мм, а толщина слоя на решетке приблизительно 20 см. По данным Х. К. Труу температура в слое топлива нормально не превышает 1100°С, температура пламени над слоем достигает 1300°С, снижаясь в верхней части экранированной топки до 850—1000°С [Л. 52].

По данным измерений, проведенных на Таллинской ТЭЦ, с решеток в шлаковый бункер топки направляется в виде «шлака» в среднем 91% от образующихся золых остатков, а 9% выделяется из слоя в виде летучей золы, уносимой топочными газами в газоходы котла (Г. Саар [Л. 53]). Частицы топлива находятся на решетке приблизительно 30—50 мин. Если частицы сжигаемого топлива в основном меньше 25 мм, то частицы шлака в шлаковом бункере, благодаря спеканию, значительно крупнее. По данным В. Х. Кикаса в среднем около 15—20% шлака составляют куски размером более 25 мм, причем максимальная величина частиц равна ориентировочно 100 мм [Л. 28, 54]. Летучая зола проходит вместе с газами через топочную камеру в течение нескольких секунд.

Атмосфера газов в слое топлива полувосстановительная, но внутри скоксовавшихся кусков топлива, где после улетучивания (при температуре 250—500°С) основной массы органической части сланца стенки пор покрыты слоем углерода, атмосфера по всей вероятности имеет восстановительный характер [Л. 13, 17]. В топочной камере господствует полувосстановительная атмосфера (в уходящих из топки газах при слоевом сжигании содержание  $\text{CO} + \text{H}_2$  составляет примерно 1%).

На рис. 3—12 представлены схемы пылевидного и слоевого сжигания сланца-кукерсита, на которых указаны основные условия, в которых происходит образование золых остатков.

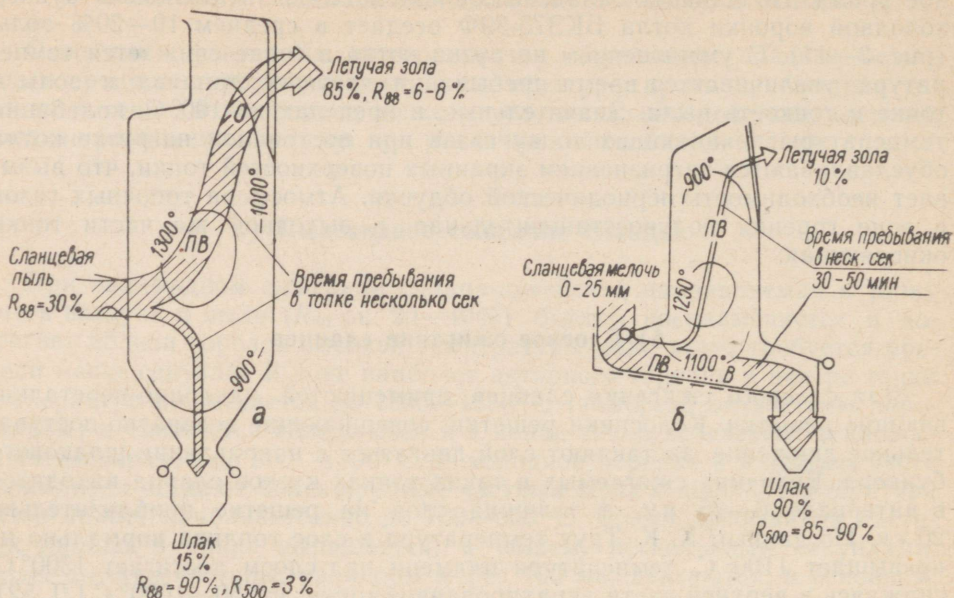


Рис. 3—12. Схемы основных условий, в которых происходит образование золовых остатков в сланцевых топках:

а — пылевидное сжигание; б — слоевое сжигание; О — окисляющая, ПВ — смешанная (полу-восстановительная) и В — восстановительная атмосферы.

### в) Другие способы сжигания сланцев

Наряду с применяемыми в энергетике двумя основными (пылевидным и слоевым) способами сжигания следует вкратце охарактеризовать также два новых способа сжигания сланцевой мелочи, которые в настоящее время находятся в стадии полупромышленных исследований: сжигание в кипящем слое и в аэрофонтанной топке.

По данным лабораторных стендовых исследований Института энергетики АН ЭССР [Л. 52, 55] из генератора с кипящим слоем, где атмосфера в основном восстановительная, снизу выделяется около 40% более крупной золы ( $R_{1000}$  ок. 40%), а остальные 60% выносятся в виде летучей золы в камеру дожигания. Температура в первой, генераторной, ступени топки держится в пределах 700—1000°С и в камере дожигания — около 1100°С. Генераторная зола находится в топке 10—15 мин, летучая зола — несколько секунд. Атмосфера на выходе из камеры дожигания окислительная.

В аэрофонтанной топке энерготехнологической опытно-промышленной установки ЭНИН'а АН СССР сжигается полукокс термической пе-

переработки сланцевой мелочи, причем вся образующаяся зола является летучей золой. Температура на выходе из топки составляет от 750 до 900° С [Л. 56]; атмосфера полувосстановительная-восстановительная.

### 3—5. ХАРАКТЕРИСТИКА ЗОЛОВЫХ ОСТАТКОВ СЛАНЦЕВЫХ ТОПОК

Благодаря своим вяжущим свойствам, золовые остатки сланцевых промышленных и энергетических топок являлись предметом исследований в продолжение длительного периода (В. А. Кинд, П. И. Боженков, Л. С. Коган, С. М. Розенблит, В. П. Шемяков и в последнее время Н. Л. Дилакторский, В. Х. Кикас, Х. Я. Мьяндметс, Е. А. Галибина, Э. Ю. Пиксарв и др.). В результате многих работ собран обширный материал по характеристике сланцевых зол, представляющий также большой интерес при исследовании работы энергетических установок.

В характеристиках разных зол отражаются особенности соответствующих условий, при которых производилось сжигание.

В табл. 3—6 приведен, по данным Х. Я. Мьяндметса [Л. 56] средний химический состав и пределы его колебания типичных зол сланца-кукерсита: золы пылевидного сжигания, уловленной в батарейных циклонах, шлака из топок слоевого сжигания, золы аэрофонтанной технологической топки для сжигания полукокса в полупромышленной энерготехнологической установке и летучей золы лабораторной топки с кипящим слоем. Относительно мало данных имеется по составам шлака из холодной воронки пылесланцевой топки, летучей золы, проходящей циклоны при пылевидном сжигании, а также летучей золы при слоевом сжигании. В табл. 3—7, составленной по данным В. Х. Кикаса [Л. 28, 57], сопоставлены составы шлака и летучей золы, собранной при помощи отсосной трубки из газохода после батарейного циклона, со средним составом циклонной золы пылевидного сжигания.

Влияние атмосферы в топочнои процессе сказывается в содержании сульфидной серы: летучая зола пылевидного сжигания сланца-кукерсита содержит сульфидной серы лишь 0,05—0,25% (3—9% от всей серы золы), между тем как шлак при слоевом сжигании содержит ее 0,5—1% (36—38% от всей серы шлака).

Степень разложения карбонатов при пылевидном сжигании значительно больше, чем при слоевом сжигании. Здесь сказывается влияние температуры: несмотря на длительное пребывание в горящем слое, низкие температуры не способствуют разложению.

Большая часть извести, образовавшейся при разложении карбонатов, остается свободной, непрореагировавшей с другими компонентами золы: при пылевидном сжигании примерно 40% и при слоевом сжигании в среднем около 30%, но с колебаниями в больших пределах (примерно от 10 до 40%). При пылевидном сжигании более полному реагированию мешают рассеянность разделенных минеральных компонентов в потоке дымовых газов и небольшое время пребывания золы в топке, а при

Химический состав золы сланца-кукерсита при разных способах сжигания, в %

№№ п/п	Компоненты	Летучая зола пылевидного сжигания, уловленная в бата-рейных циклонах		Шлак из топок слоевого сжигания		Летучая зола из полупромышленной технологической аэрофонтанной топки		Летучая зола из опытной топки с кипящим слоем	
		средний	пределы	средний	пределы	средний	пределы	средний	пределы
1	SiO <sub>2</sub>	31,0	28—34	28,0	25—30	30,0	25—35	32,0	28—33,2
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,8	6,4—9,7	7,0	6,5—9,0	7,0	6,7—8,6	7,3	6,8—7,6
3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,8	4,2—7,0	4,0	4—7	5,0	4,0—6,9	6,3	5,7—6,7
4	MgO	4,5	2,7—5,0	4,0	3—5	2,5	1,5—3,5	3,8	3,4—4,5
5	CaO	39,0	36—43	37,0	34—41	32,0	27,7—40,0	35,0	29—37,6
6	CO <sub>2</sub>	2,5	1,3—5	11,0	7,0—13,0	12,8	8,5—20	6,0	4,0—10,0
7	S	0,2	0,05—0,25	0,8	0,5—1,0	0,8	0,3—1,5	0,3	0,2—0,5
8	SO <sub>3</sub>	4,5	3,2—6,0	3,2	2,2—4,0	4,5	3,2—6,9	4,0	3,5—7,0
9	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	3,2	2,5—3,5	3,0	2,7—3,7	3,4	3,0—4,8	3,4	3,0—4,2
10	Остаток (горючее, гидратная вода и остальная часть неанализируемая)	1,5	—	2,0	—	2,0	—	1,9	—
	Всего:	100,0		100,0		100,0		100,0	
11	CaO свободная	18,0	13,7—22,0	12,0	4—15	2,0	0—11	8,0	29—14,8
12	SiO <sub>2</sub> растворимый	17,0	15,3—19,5	15,0	12—16	8,8	4,5—9,0	14,0	14—14,5
13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> »	6,4	5,2—7,8	5,0	3,9—6,5	3,8	1,5—4,1	5,2	4,9—5,25
14	β2CaO · SiO <sub>2</sub>	11,0	10,0—12,0	10,0	9—11,4	10,0	6,0—15,9	13,0	12,3—14,8
15	CaCO <sub>3</sub>	5,6	3,0—11,0	25,0	16,30	29,0	19—45	13,6	9—22
16	Коэффициент разложения карбонатов, κ	0,93	—	0,67	—	0,54	—	0,81	—

Химический состав золовых остатков при сжигании сланца-кукерсита  
в шахтно-мельничной топке котла БКЗ 75-39Ф

Наименование компонента	Шлак из холод- ной воронки топки	Зола уловлен- ная в батарей- ном циклоне	Унос после ба- тарейного циклона
	Относительное количество		
	$a_{ш} \approx 0,15$	$a_{ц} \approx 0,55$	$a_{ун} \approx 0,30$
	Содержание компонентов в %		
1. CaO <sub>общ.</sub>	42,0	38,6	27,8
2. CaO <sub>своб.</sub>	12,0	19,8	2,8
3. MgO	6,5	4,8	2,2
4. SiO <sub>2</sub>	23,6	31,9	33,9
5. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,4	7,8	11,2
6. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,9	5,8	3,8
7. SO <sub>3</sub> <sub>общ.</sub>	3,5	4,1	9,1
8. K <sub>2</sub> O	2,6	3,1	6,8
9. Na <sub>2</sub> O	0,3	0,3	0,3
10. CO <sub>2</sub>	11,6	1,8	0,3
11. Остаток (горючее, гидратная вода и остальная часть неана- лизированная)	не опред.	1,8	4,6
12. Коэффициент разложения карбо- натов, $k$	0,71	0,95	0,99

слоевом — большие размеры кусков и весьма низкие температуры в слое.

Наиболее тонкая часть летучей золы, проходящая циклонные золоуловители, имеет, по сравнению с уловленной в циклонах золой, значительно повышенное содержание серы ( $SO_{3\text{общ}} = 9,1\%$ ) и калия ( $K_2O = 6,8\%$ ) и весьма малое содержание свободной извести ( $CaO_{\text{своб.}} = 2,8\%$ ).

По данным В. Х. Кикаса [Л. 28], сланцевые золовые остатки состоят из следующих трех основных групп неорганических соединений:

1. термически преобразовавшейся неорганической части, отдельные компоненты которой прореагировали между собой;

2. термически преобразовавшейся неорганической части, компоненты которой не прореагировали между собой;

3. термически непреобразовавшейся неорганической части.

К первой группе относятся, в первую очередь, клинкерные минералы цемента — силикаты, алюминаты и ферриты кальция — содержание которых в циклонной золе шахтно-мельничных топок составляет 15—20%, из которых  $\frac{3}{4}$  является дисиликатом кальция ( $\beta 2CaO \cdot SiO_2$ ). К этой группе относятся также инертные компоненты — геленит и анортит —

которые образуются в результате продолжительного нагрева золы при температурах выше  $1000^{\circ}\text{C}$ . Кроме того, встречаются, по данным Н. Л. Дилакторского и Х. Я. Мяндетса, еще ангидрит (сульфат кальция  $\text{CaSO}_4$ ), метасиликат калия ( $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ) и сульфат калия ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) [Л. 21].

Вторая группа состоит, в основном, из свободной извести и из окиси магнезия, ангидрида каолинита и лейцита, а третья — в основном из карбоната кальция, кварца (в циклонной золе 12,8—14,3% [Л. 58]) и непрореагировавших алюмосиликатов калия (ортоклаза, гидрослюд, в количестве 6—7% [Л. 58]).

По данным Э. Ю. Пиксарва [Л. 33], в летучей золе сланца-кукерсита содержание сульфата калия весьма небольшое. Исходя из растворимости  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в воде, автор считает, что содержание этих компонентов в циклонной золе не может превышать 0,52% (в пересчете на  $\text{K}_2\text{SO}_4$  — не более 0,3%, или на  $\text{K}_2\text{O}$  — менее 0,16%). Большая часть всего количества окиси калия летучей золы входит в состав стекловидной фазы (50—80%, при содержании  $\text{K}_2\text{O}$  в золе 2,5—6,8%), а остальная часть — в состав непрореагировавших калий-алюмосиликатов.

Сульфиды находятся в летучей золе при пылевидном сжигании, в основном, в виде  $\text{FeS}_2$  и  $\text{CaS}$ , причем, по данным Э. Ю. Пиксарва, преобладает  $\text{FeS}_2$  (в различных фракциях летучей золы  $\text{FeS}_2 = 0,34\text{—}0,41\%$  и  $\text{CaS} = 0,05\text{—}0,16\%$ ).

Следует также отметить присутствие хлора в летучей золе сланца-кукерсита [Л. 58, 59]. Источником хлора является органическая часть сланцев, содержащая хлор в пределах 0,60—0,96% (см. табл. 2—1), что составляет в пересчете на среднее содержание золы около 0,5—0,8% от веса золы. Фактически содержание хлора в мелких фракциях летучей золы при пылевидном сжигании ( $< 38$  мк) достигает 0,36% или, в пересчете на  $\text{CaCl}_2$  — 0,59%. В крупных фракциях хлора содержится мало: во фракциях, размером 38—60 мк  $\text{CaCl}_2 = 0,34\%$ , 60—90 мк — 0,25% и  $> 90$  мк — 0,16%.

Содержание ванадия в циклонной золе сланца-кукерсита определяли Ю. Л. Халдна [Л. 22] и Б. К. Торпан [Л. 60]. Полученные данные: V = следы — 0,005%, что находится в соответствии с малым содержанием ванадия в сланцах.

Под микроскопом можно заметить в летучей золе сланца-кукерсита много стекловидных шариков разного характера, причем количество их увеличивается с уменьшением размера фракций (табл. 3—8). Среди таких шариков встречаются типичные полые шарики, образовавшиеся вследствие быстрого нагревания минералов глины. На поверхности части шариков видны грани и углы кристаллов ( $\beta 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , геленит и др.). Крупные кусочки нерасплавленной части состоят из  $\text{CaO}$ , на гранях которых местами видны также кристаллы  $\text{CaCO}_3$ . Последнее обстоятельство показывает, что наличие в летучей золе карбонатной  $\text{CO}_2$  пред-

Количество стекловидных шариков в летучей золе сланца-кукерсита шахтно-мельничной топки (по ВТИ)

Величина частичек, МК	0—10	10—20	20—30	30—44	44—53	53—74	74—88	88—105	105—135	135—250	>250
Количество плавленных шариков, %	100	85	65	45	35	30	25	20	18	10	5

ставляет собой явление вторичного характера: соединение  $\text{CO}_2$  с известью произошло вторично, после разложения карбонатов в топочном процессе (Н. Л. Дилакторский).

Зола приволжских сланцев отличается от золы сланца-кукерсита значительно меньшим содержанием  $\text{CaO}$ . Ввиду того, что данные С. М. Розенблита [Л. 61] и др. исследователей этих зол относятся к устарелой топочной технике, ныне уже не представляющей интереса, то и с точки зрения энергетики эти данные особой ценности не представляют.

Химические анализы проб золы кашпирского сланца, взятых в 1958 г. из-под батарейного циклона и электрофильтров котла № 2 Сызранской ТЭЦ (котел ЦКТИ-БКЗ 75-39Ф), показывают, по сравнению с летучей золой сланца-кукерсита, заметное содержание фосфатов ( $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,5—1,1\%$ ), более низкое содержание калия ( $\text{K}_2\text{O} = 1,3—2,1\%$ ) и более высокое содержание натрия ( $\text{Na}_2\text{O} = 1,5—1,6\%$ ) (см. гл. 4).

### 3—6. БАЛАНС СЕРЫ ПРИ СЖИГАНИИ СЛАНЦЕВ

Малое содержание сульфатной серы в минеральной части сланца-кукерсита ( $\text{SO}_3 = 0,06—0,2\%$ ) и значительное содержание серы в его золовых остатках ( $\text{SO}_{3\text{общ.}} = 2,5—9\%$ ) показывает, что большая часть горючей серы сланцев соединяется в условиях топочных процессов с известью и остается в золе.

Так как зола большинства встречающихся в СССР каменных и бурых углей не содержит извести в значительных количествах, то можно предположить, что при сжигании сланцев с той же приведенной сернистостью содержание вредного сернистого газа в дымовых газах должно быть меньше, чем при сжигании углей и мазутов. Поэтому представляет интерес выявить, в какой степени горючая сера сланцев связывается с золой и какая часть улетучивается в виде сернистого газа.

На рис. 3—13 представлена расчетная зависимость содержания  $\text{SO}_2$  в сухих дымовых газах от степени улетучивания горючей серы ( $S_k + S_{op}$ ), составленная для среднего состава сланца-кукерсита, сжигаемого на

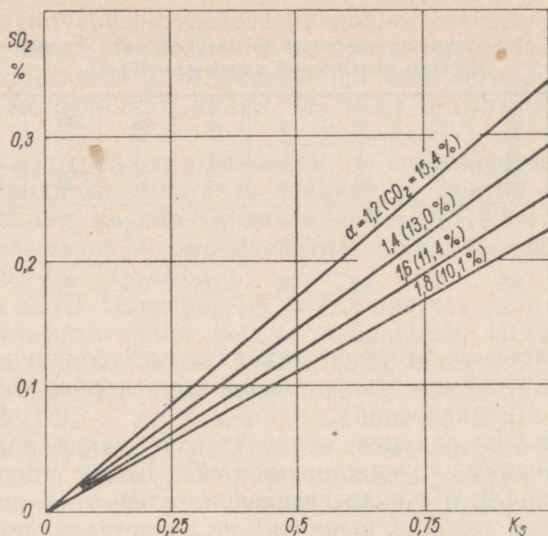


Рис. 3—13. Содержание  $\text{SO}_2$  в сухих дымовых газах сланца-кукерсита в зависимости от степени улетучивания горючей серы  $\kappa_s$  и коэффициента избытка воздуха  $\alpha$  (и содержания  $\text{CO}_2$  в сухих дымовых газах). При расчете коэффициент разложения карбонатов принят  $\kappa_{\text{CO}_2} = 1$ .

ТЭЦ Кохтла-Ярве ( $Q_n^p = 2822$  ккал/кг,  $S_{\text{op}}^p = 0,44\%$  и  $S_k^p = 1,26\%$ ). В качестве степени улетучивания горючей серы  $\kappa_s$  принято соотношение

$$\kappa_s = \frac{S_l}{S_k + S_{\text{op}}}, \quad (3-1)$$

где  $S_k$  и  $S_{\text{op}}$  — содержание марказитной и органической серы в сланцах, в %;

$S_l$  — количество серы в дымовых газах, в % от веса сланцев.

Как видно из рис. 3—13, максимально возможное содержание  $\text{SO}_2$  в сухих дымовых газах сланца-кукерсита при  $\kappa_s = 1$  и  $\alpha = 1,2—1,6$  составляет 0,35—0,25%.

По данным ЦКТИ и химлаборатории газсланцевого завода, содержание двуокиси и триокиси серы в дымовых газах перед экономайзером котла БКЗ 75—39Ф составляет лишь:

$$\text{SO}_2 = 0,01—0,04\% \text{ и } \text{SO}_3 = 0,0006—0,001\%.$$

Этим значениям соответствует  $\kappa_s = 0,04—0,14$  (по рис. 3—13). Так как при  $S_l = S_{\text{op}}$ ,  $\kappa_s = 0,26 > 0,04—0,15$ , то некоторая часть органической серы должна быть связанной в золе.

Несколько более высокие значения  $\text{SO}_2$  получила Х. Хыдрьярв (Таллинский политехнический институт), определяя на котле БКЗ 75-39Ф содержание сернистого газа в газоходе перед водяным экономайзером перманганатометрическим методом. При содержании в сухих дымовых газах  $\text{CO}_2 = 11,2\text{--}12,8\%$  были получены содержание сернистого газа в пределах  $\text{SO}_2 = 0,01\text{--}0,1\%$  и, соответственно, верхний предел степени улетучивания около 0,4.

Специальных балансовых опытов для определения содержания серы в топливе и в золовых остатках при пылевидном сжигании не произведено. Однако, сравнение средних данных по химическому составу шлака и золы (табл. 3—7) с данными по среднему составу сланцев, приведенными в табл. 2—5 ( $A^p = 37,4\%$  и  $S_{\text{ор+к}}^p = 1,5\%$ ), а также с данными ЦКТИ ( $A^p = 37,1\text{--}39,0\%$  и  $S_{\text{ор+к}}^p = 1,29\text{--}1,36\%$ ) показывает более высокую среднюю степень улетучивания горючей серы, чем газовый анализ,

$$\kappa_s = 0,35\text{--}0,45.$$

Примерно такая же степень улетучивания серы имеет место в процессе термической переработки сланца в установке с твердым теплоносителем. По балансу серы, составленному А. Эленурмом [Л. 62], в дымовые газы переходит при переработке сланца-кукерсита 32% и при переработке савельевского сланца — 22% общей серы. В связи с тем, что в золе диктионемового сланца нет компонента, способного химически связывать окиси серы, в процессе его термической переработки в состав дымовых газов переходит до 83% общей серы.

Следует также отметить, что при лабораторном озолении сланцев при  $800^\circ\text{C}$  по ГОСТ 6381-52 средняя степень улетучивания горючей серы, согласно средним поправкам ВТИ к формуле (2—2), составляет для прибалтийских сланцев 0,6—0,7 и для волжских сланцев — 0,8—0,9.

## Глава четвертая

# СВЯЗАННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ НА ПОВЕРХНОСТЯХ НАГРЕВА

### 4—1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИИ ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ СЛАНЦЕВ

#### а) О необходимости исследования отложений, возникающих в газоходах котла

Для средних проб золы эстонских горючих сланцев характерны сравнительно высокие температуры начала деформации, размягчения и жидкоплавкого состояния:  $t_1 = 1150—1400^\circ\text{C}$ ,  $t_2 = 1275 — > 1500^\circ\text{C}$  и  $t_3 = = 1300 — > 1500^\circ\text{C}$ , (табл. 2—5). Однако, как уже указывалось, процесс размола сланцев сопровождается выделением частиц с более легкоплавкой золой ( $t_1 = 1050^\circ\text{C}$ ,  $t_2 = 1150^\circ\text{C}$  и  $t_3 = 1165^\circ\text{C}$ , см. разд. 3—3). При обычных методах определения плавкости по средним пробам влияние этих легкоплавких частиц остается незамеченным из-за тугоплавкости основной, карбонатной, массы сланцевой золы. Однако в топочном процессе, где пыль и летучая зола находятся в дисперсном виде, влияние их может быть весьма существенным.

Для проверки шлакуемости золы непосредственно в процессе пылевидного сжигания, где факторы концентрации и времени, а также условия соприкосновения отдельных частичек золы отличаются от условий, существующих при обычных лабораторных методах определения плавкости, была использована лабораторная газо-пылевая топка (рис. 4—1 [Л. 63]). В топке сжигался сланцевый бытовой газ с примесью около 25% (в тепловом отношении) пыли сланца-кукерсита. Характеристика сжигаемой пыли приведена в табл. 3—1, проба № 2. Зола сжигаемых сланцев имела следующие температурные характеристики:  $t_1 = 1150^\circ\text{C}$ ,  $t_2 = 1280^\circ\text{C}$  и  $t_3 = 1300^\circ\text{C}$ . Через гляделки II, III или IV в топку на 20 минут вводилась горизонтальная фарфоровая трубка с наружным диаметром 17 мм, на которую накапливалась летучая зола. К началу сжигания пыли (добавления ее к газу) требуемый температурный режим достигался сжиганием чистого газа. Применение неохлаждаемой фарфоровой трубки позволило исключить ее охлаждающее влияние на отло-

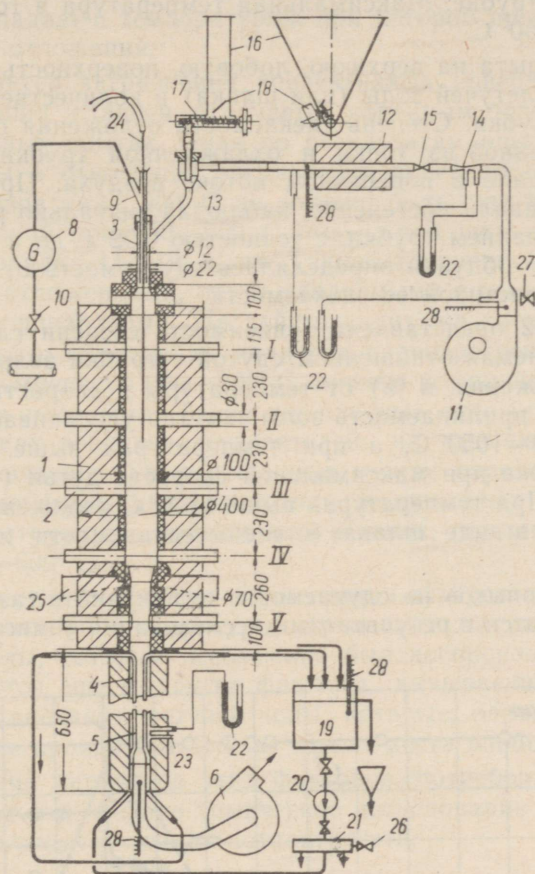


Рис. 4—1. Лабораторная газо-пылевая топка.

1 — топочная камера; 2 — гляделки; 3 — горелка; 4 — охладитель дымовых газов; 5 — поверхность нагрева охладителя; 6 — дымоход; 7 — газовая магистраль; 8 — расходомер газа; 9 — газопровод горелки; 10 — кран; 11 — дутьевой вентилятор; 12 — электрический воздухоподогреватель; 13 — смеситель пыли и воздуха; 14 — расходомер воздуха; 15 — кран; 16 — бункер пыли; 17 — шнековый питатель пыли; 18 — разрыхлитель пыли; 19 — бак воды; 20 — насос; 21 — коллектор воды; 22 — тягомеры; 23 — штуцер газоанализатора; 24 — термопара.

жение золы. Температуры измерялись платино-платинородиевыми термомпарами, введенными во внутрь трубки и непосредственно в камеру горения на желаемую высоту. Характерной для исследуемых отложений температурой была принята температура, замеряемая термомпарой, помещенной в трубке. Максимальная температура в топке была в пределах 1200—1250° С.

В течение опыта на верхнюю, лобовую, поверхность опытной трубки накапливалось летучей золы (или шлака) в количестве 0,077—0,11 г на погонный см трубки. Степень спекаемости отложения определялась обдуванием удаленной из топки и охлажденной трубки в специальном обдувочном канале в поперечном потоке воздуха. При этом скорость обдувки увеличивали постепенно, наблюдая визуально распадение отложения. Взвешиванием трубки, с точностью 0,02 г, до и после установки в топку и после обдувки определялась сдуваемость отложения, являющаяся характеристикой ее спекаемости.

На рис. 4—2 представлена зависимость степени сдуваемости отложений (выражаемая отношением сдутой с трубки золы к первоначальному весу отложения, в %) от температуры и скорости дутья. Из рис. 4—2 видно, что прилипаемость золы заметно увеличивается в интервале температур 950—1050° С, а при температурах выше 1050° С степень сдуваемости даже при максимальной скорости дутья (72 м/сек) не достигает 100%. При температурах выше 1150° С отложение прилипло полностью к трубе в виде шлака (степень сдуваемости при  $\omega = 72$  м/сек равна нулю).

Результаты опытов по сдуваемости отложений в газо-пылевой топке вполне согласуются с результатами исследования температур плавления

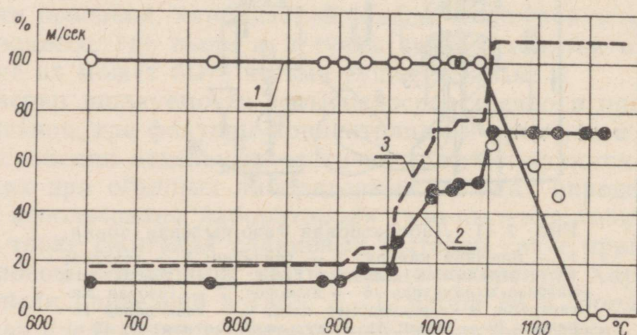


Рис. 4—2. Степень сдуваемости отложений сланцевой золы с опытных неохлаждаемых трубок в зависимости от температуры.

1 — степень сдуваемости, в %; 2 — скорость дутья в незагроможденном канале, необходимая для достижения данной степени сдуваемости в м/сек; 3 — то же, в узком сечении, загроможденном трубой.

отдельных фракций сланцевой пыли, приведенными в гл. 3—3. Температура 1150° С, выше которой степень сдуваемости отложения равна нулю, совпадает с температурой начала размягчения золы  $t_3$  наиболее легкоплавких фракций сланцевой пыли, а их температура начала деформации  $t_1 = 1050^\circ\text{С}$  совпадает с температурой, при которой прекращалась полная сдуваемость отложений.

Однако, характер загрязнения конвективных поверхностей нагрева котла при сжигании сланцев отличается коренным образом от такого при вышеописанных опытах. Судя по результатам опытов (рис. 4—2), особой проблемы в отношении загрязнения поверхностей нагрева при температурах газов ниже 900° С не должно быть, так как полная сдуваемость отложений при 650—900° С получается уже при низких скоростях дутья, порядка 11—19 м/сек. Такие отложения являются обычными сыпучими отложениями, легко удаляемыми с поверхностей нагрева обдувочными аппаратами. На действующих же котлах местом наиболее интенсивного загрязнения является пароперегреватель, расположенный в зоне температур 600—900° С, причем возникающие отложения являются весьма плотными. Такие же плотные отложения образуются на трубных досках воздухоподогревателей, на крепежных элементах водяных экономайзеров, на помещенных между пароперегревателем и водяным экономайзером циклонных или жалюзийных золоуловителей и на других конструкциях, работающих в зонах, где температура газов превышает 500—600° С.

Отсюда следует, что при сжигании сланца-кукерсита, кроме быстродействующего фактора температуры, влияющего на размягчение-плавление частиц золы, который несомненно был воспроизведен в опытной установке, имеются еще и другие факторы, вызывающие в газоходах котла процессы спекания летучей золы, которые, однако, в описанной опытной топке не проявились или не имели места вообще.

Для выяснения характера этих факторов, потребовалось, в первую очередь, химическое и физико-химическое исследование отложений, возникающих в реальных условиях котлоагрегата.

## б) Методы исследования отложений

Для исследования отложений летучей золы сланца-кукерсита, образовавшихся в газоходах котла, были использованы химико-аналитический, термографический, кристаллооптический, спектрографический и рентгенографический методы. Наиболее широко применялся нами термографический метод.

Предварительные опыты в части химического состава показали большое содержание сульфатной серы в отложениях ( $\text{SO}_3 = 25\text{—}45\%$ ), из

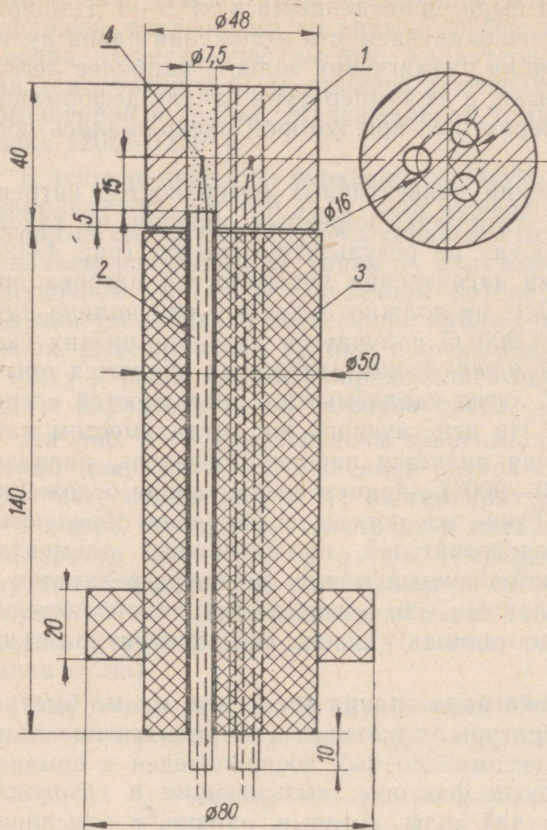


Рис. 4—3. Измерительный блок термографа.

1 — блок из жароупорной стали; 2 — двухканальная фарфоровая соломка; 3 — стержень из огнеупорной глины; 4 — термопара.

чего явствует, что основная часть связанных отложений летучей золы состоит из сульфатов. Исследование сульфатов термографическим методом дает возможность определить по эффектам их дегидратации содержащиеся в пробах соединения и получить приблизительное представление о количестве соответствующего соединения в данной пробе [Л. 64, 65]. Ввиду того, что связанные отложения возникли и существовали при температурах, при которых сульфаты не содержат гидратной воды, для получения гидратации сульфатов была произведена предварительная обработка проб водой. Растретые в ступе пробы отложений обливались дистиллированной водой и выдерживались в термостате в закрытом сосуде в течение 24 часов при температуре  $65^{\circ}\text{C}$ . После этого сосуд был открыт и содержимость сосуда сушилась при той же температуре в течение 24 часов.

Блок термопар термографа показан на рис. 4—3. Цилиндрический блок из жароупорной стали имеет три канала диаметром 7,5 мм, которые являются тиглями для исследуемого материала и для инертного эталона (накаленный до  $1100^{\circ}\text{C}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Количество исследуемого материала и эталон были взвешены с точностью до 0,1 г, причем во все каналы старались вложить материал в постоянных весовых и объемных количествах. Для получения сопоставимых данных относительно величин тепловых эффектов дегидратаций, температуру блока поднимали в электропечи с постоянной скоростью  $7-8^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , обеспечивая центральное расположение спаев термопар при заполнении блока. Измерительная схема представлена на рис. 4—4. Гальванометр для измерения дифферен-

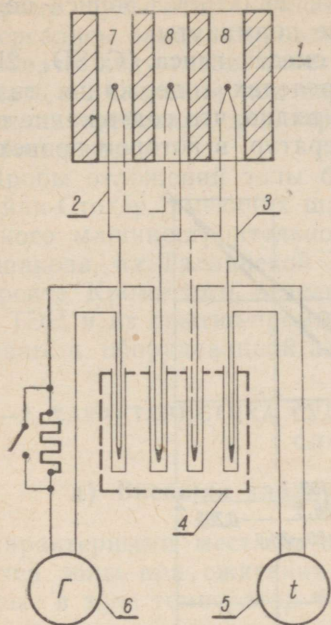


Рис. 4—4. Измерительная схема термографа.

1 — измерительный блок; 2 — дифференциальная термопара; 3 — термопара для измерения температуры; 4 — термостат для холодных спаев; 5 — милливольтметр; 6 — гальванометр; 7 — каналы для инертного эталона; 8 — то же для исследуемого материала.

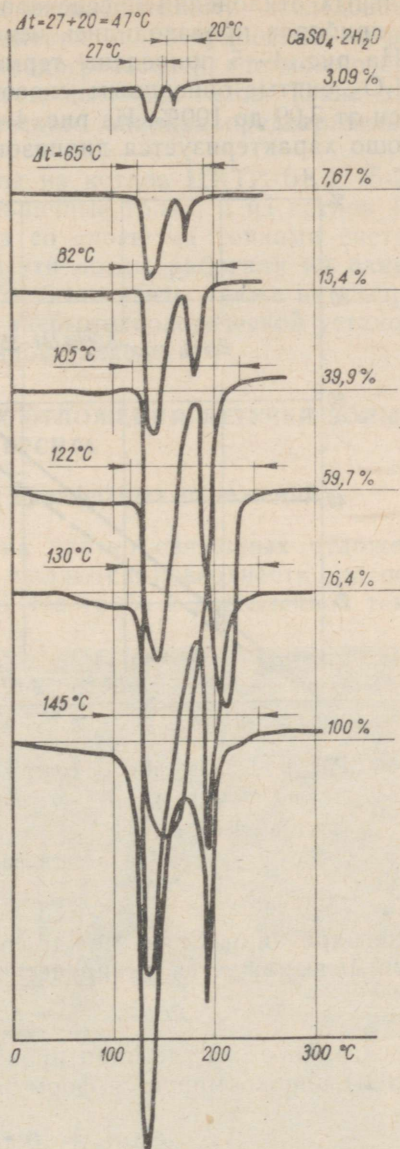


Рис. 4—5. Термограммы смесей гипса и  $Al_2O_3$ .

$\Delta t$  — суммарный диапазон температур, в котором происходит дегидратация гипса.

циальных отклонений обеспечивал точность до  $0,15^{\circ}\text{C}$ . Записи показаний приборов производились через каждые полминуты.

На рис. 4—5 приведены термограммы смесей гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , снятые описанным способом в пределах содержания гипса в смеси от 3,09 до 100%. Из рис. 4—5 и 4—6 видно, что содержание гипса хорошо характеризуется диапазоном температур, в котором происходит

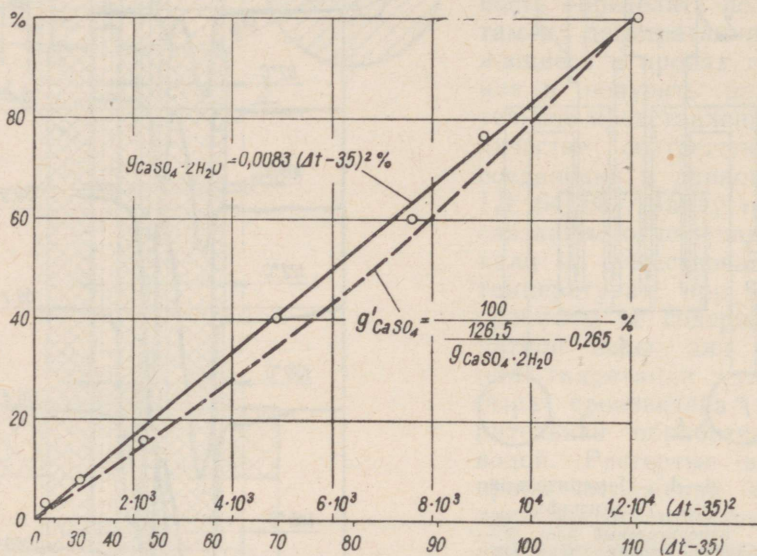


Рис. 4—6. Зависимость содержания гипса в смеси с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от диапазона температур  $\Delta t$  по рис. 4—5.  $g_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$  — содержание гипса в смеси, в %;  $g'_{\text{CaSO}_4}$  — содержание ангидрита в смеси после дегидратации, в %.

его дегидратация. Связь между содержанием гипса и диапазоном температур  $\Delta t$  выражается эмпирической формулой:

$$g_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,0083 (\Delta t - 35)^2 \quad (4-1)$$

Пересчитанное на дегидратированную массу содержание ангидрита ( $\text{CaSO}_4$ ) аппроксимируется формулой:

$$g'_{\text{CaSO}_4} = \frac{100}{\frac{126,5}{g_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} - 0,265}} \quad (4-2)$$

По формуле (4—1) нулевое содержание гипса соответствует диапазону  $\Delta t = 35^{\circ}\text{C}$ , равному разнице «теоретических» температур дегидратации  $1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  ( $128^{\circ}\text{C}$ ) и  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  ( $163^{\circ}\text{C}$ ).

Кроме сульфатных отложений, термографическому исследованию подвергались зацементированные отложения с поверхностей нагрева первого, по ходу газов, пакета воздухоподогревателей, где можно было ожидать их спекания под влиянием росы дымовых газов. Такие отложения не требовали для термографического анализа предварительной обработки водой.

Пробы отложений золы были взяты из котлов ЦКТИ-БКЗ 75-39Ф и Райли-Стокер, имеющих шахтно-мельничные топки, и из котлов Таллинского машиностроительного завода со слоевыми топками системы Ломшакова, на Таллинской ТЭЦ. Все эти котлы работали на сланце-кукерсите. Кроме того, отдельные пробы были взяты также на Сызранской ТЭЦ и из опытно-промышленной энерготехнологической установки в Кивиилы, оборудованной аэрофонтанной топкой.

#### 4—2. ХАРАКТЕРИСТИКА СУЛЬФАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

##### а) Внешняя характеристика сульфатных отложений

Характерными местами образования плотно связанных отложений летучей золы при сжигании сланцев являются поверхности, расположенные в зоне температур  $600—900^{\circ}\text{C}$ . На трубе с повышенной темпе-



Рис. 4—7. Связанные отложения золы сланца-кукерсита на входе в первый по ходу газов пакет водяного экономайзера котла высокого давления, образовавшиеся при температуре газов около  $700^{\circ}\text{C}$ . (Поток газов восходящий).

ратурой стенки, расположенной в этом диапазоне температур в поперечном потоке газов, образуются отложения летучей золы со стороны набегающего потока и на задней, теневой стороне. Отложения на фронтальной стороне труб плотно связаны с металлом и растут в виде острых игл, листочков и бугорков навстречу набегающему потоку газов. Если не имеется преград, то упомянутые образования могут в течение нескольких недель нарасти в виде фантастических, местами филигранного рисунка, перьев, крыльев и т. п., длиною до нескольких дециметров (см. фото рис. 4—7). Эти наросты, растущие в межтрубном пространстве, могут закупорить трубный пучок котла в короткий срок. Отложения на задней (тыльной) стороне труб имеют форму клина, габариты которого, по-видимому, обусловлены наличием позади трубы аэродинамической вихревой зоны. Такие отложения представлены на рис. 4—8. Тыльные отложения значительно менее прочные, чем фронтальные, и обычно легко рассыпаются.

При рассмотрении под микроскопом (рис. 4—9) видно, что отложение с тыльной стороны трубы состоит из отдельных, не связанных и отчасти агломерированных сферических зернышек золы, подобных тонким фракциям летучей золы (рис. 4—10), между тем как в плотных отложениях фронтальной стороны частички летучей золы связаны в плот-

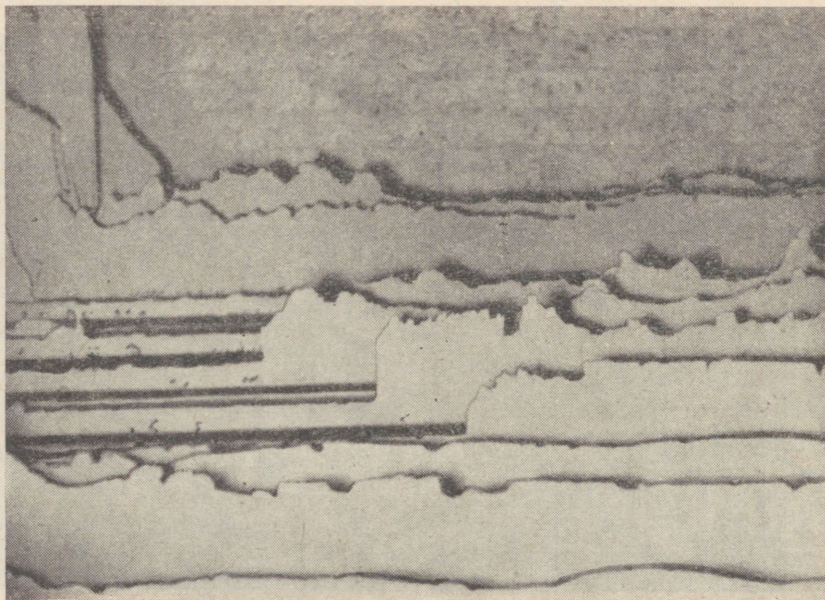


Рис. 4—8. Тыльные отложения золы сланца-кукерсита при восходящем потоке газов.

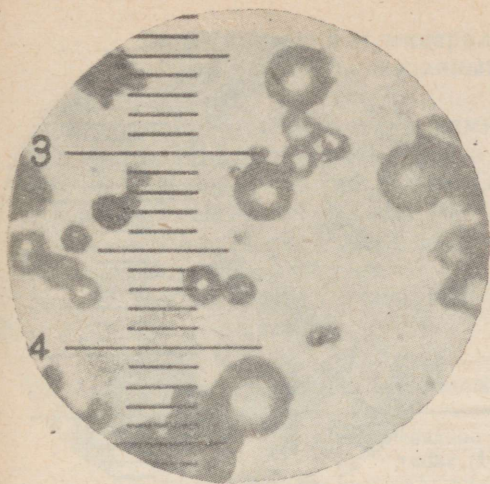


Рис. 4—9. Микроснимок тыльного отложения летучей золы сланца-кукерсита. 1 дел. шкалы — 5 мк.

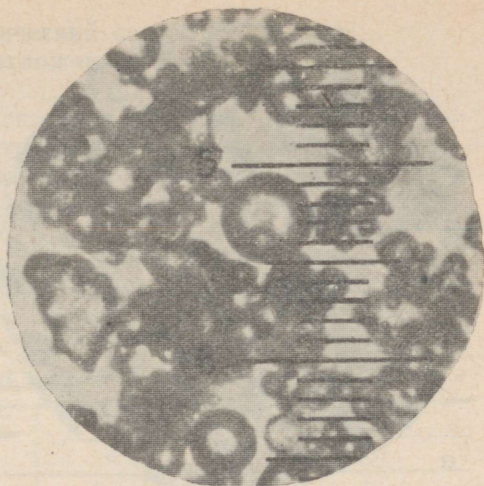
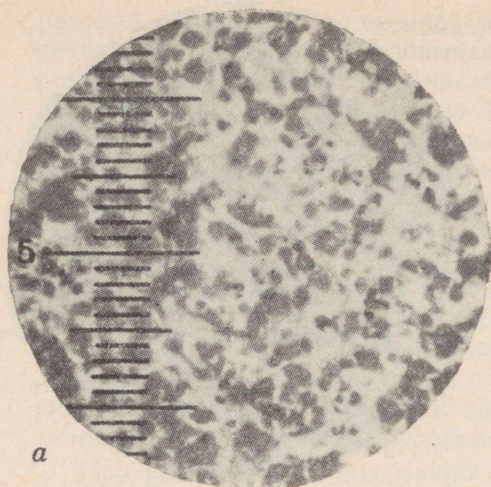


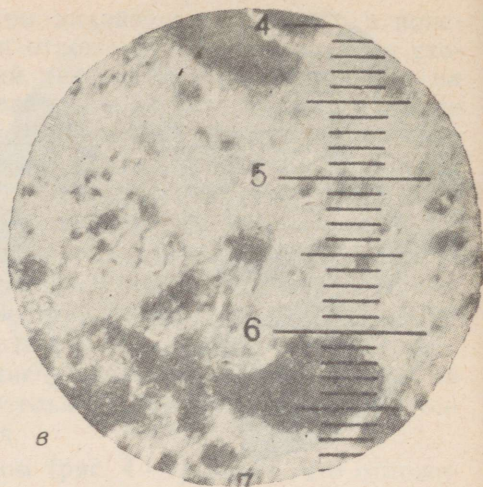
Рис. 4—10. Микроснимок тонкой фракции (< 60 мк) летучей золы сланца-кукерсита, собранной трубкой Альнера. 1 дел. шкалы — 5 мк.



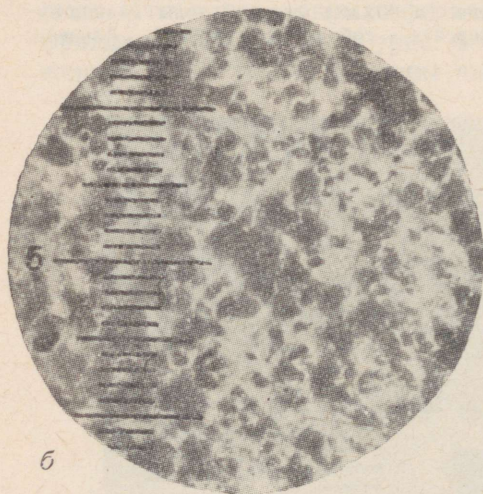
Рис. 4—11. То же, что на рис. 4—10, крупной фракции (> 60 мк). 1 дел. шкалы — 42,5 мк.



a



b



b

Рис. 4—12. Микроснимки срезов плотного фронтального отложения летучей золы сланца-кукерсита.

а — вершина гребня; б — ствол гребня (более грубые зернышки); в — нижняя часть 1 дел. шкалы — 12 мк.

ную массу веществом более светлого тона (рис. 4—12). Фронтальные отложения имеют весьма неоднородную структуру: наиболее плотными и твердыми являются поверхностные слои отложений и их тонкие гребни. Внутри эти отложения являются преимущественно (но не всегда) аггломератами менее плотного строения.

## б) Химический и минералогический состав сульфатно-связанных отложений

В табл. 4—1 представлены химические анализы связанных фронтальных отложений. Проба № 1 взята с трубной доски второй ступени воздухоподогревателя котла Райли-Стокер с шахтно-мельничной топкой после двухнедельной работы котла. Котел был остановлен из-за забивания трубной доски плотными отложениями золы, когда температура газов перед второй ступенью воздухоподогревателя была около 600° С. Пробы № 2 и 3 были взяты с труб пароперегревателя слоевых котлов

Таблица 4—1

Химический состав сульфатных отложений летучей золы сланца-кукерсита, в %

	Пылевидное сжигание (1)		Слоевое сжигание			
			(2)		(3)	
	Наружн. часть (а)	Внутр. часть (б)	Наружн. часть (а)	Внутр. часть (б)	Наружн. часть (а)	Внутр. часть (б)
SiO <sub>2</sub>	8,05	29,19	13,64	29,25	16,02	25,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,81	7,68	3,56	7,25	4,10	6,47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,88	4,74	2,64	5,05	3,04	4,56
MgO	1,30	3,54	1,63	3,35	1,97	2,99
CaO	34,27	23,36	22,09	25,22	22,28	25,34
K <sub>2</sub> O	4,91	4,28	16,68	4,97	15,15	9,67
Na <sub>2</sub> O	0,27	0,17	0,32	0,30	0,29	0,34
CO <sub>2</sub>	1,15	0,78	0,26	1,22	1,66	0,51
SO <sub>3</sub>	44,70	26,85	38,72	24,41	36,02	26,22
Итого	99,34	100,59	99,54	101,02	100,53	101,41
Температура газов в районе образования отложения, °С	600	600	700	700	700	700
Температуры плавления:						
<i>t</i> <sub>1</sub> , °С	1050	1125	860	1165	—	—
<i>t</i> <sub>2</sub> , °С	1350	1200	1290	1200	—	—
<i>t</i> <sub>3</sub> , °С	1350	1205	1290	1205	—	—
CaO, своб.	следы	следы	следы	следы	следы	следы
Нерастворимый в кислоте остаток:	5,63	31,65	13,60	29,72	14,62	23,90
в т. ч. SiO <sub>2</sub>	3,44	20,81	8,53	18,83	9,31	15,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,84	4,24	1,64	3,92	1,78	2,99
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,75	3,21	1,61	3,03	1,71	2,48
MgO	0,08	0,49	0,31	0,67	0,35	0,56
CaO	0,14	0,84	0,58	1,30	0,66	1,29
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O (по разности)	0,38	2,06	0,93	1,97	0,91	1,37

Таллинской ТЭЦ. Для анализов из проб были выделены более плотная внешняя корка с гребнями и острями и внутренний аггломерат (отмечены в табл. 4—1 соответственно буквами а и б). Пробы из котлов слоевого сжигания представляли собой аггломераты более рассыпчатого характера, причем корка и гребни были менее четко выражены.

Для сравнения в табл. 4—2 приведены анализы проб циклонной золы из котлов Райли-Стокер, взятых в тот же период работы, при нагрузках котла 25—26, 35 и 43—44 т/ч.

Таблица 4—2

Химический состав летучей золы сланца-кукерсита, уловленной в батарейном циклоне котла Райли-Стокер в период образования отложений при

$D = 25, 35 \text{ и } 43 \text{ т/ч, в } \%$

SiO <sub>2</sub>	30,3 — 32,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,8 — 8,88
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,24 — 5,73
MgO	5,6 — 6,1
CaO	36,2 — 40,3
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	3,1 — 3,4
CO <sub>2</sub>	1,3 — 2,1
SO <sub>3</sub>	3,56 — 4,66
S	0,16 — 0,34
CaO, своб.	13,7 — 18,3
Нерастворимая в кислоте часть:	15,1 — 16,5
в т. ч. SiO <sub>2</sub>	12,4 — 13,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,28 — 1,36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,21 — 0,24

В табл. 4—3 приведены в молекулярных соотношениях составы нерастворимой части отложений и фракций летучей золы по крупности зернышек [Л. 58]. Сопоставление составов показывает, что состав нерастворимой части отложений близок составу нерастворимой части более тонких фракции золы ( $< 38 \text{ мк}$ ). Отсюда следует, что в процессе образования отложения участвуют более мелкие фракции летучей золы.

Молекулярные соотношения показывают также, что в нерастворимой части отложений преобладают непрореагировавшие алюмосиликаты калия в виде ортоклаза и гидрослюд и кварца.

Анализ отложений показывают очень высокое содержание сульфатной серы: SO<sub>3</sub> = 24,41—44,7% (в летучей золе по табл. 4—2 SO<sub>3</sub> = 3,56—4,66% и S = 0,16—0,34%), а также повышенное содержание калия: K<sub>2</sub>O = 4,28—16,68% (в летучей золе K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O = 3,1—3,4%). В отложениях нет свободной извести, но в летучей золе содержится ее от 13,7 до 18,5%.

#### в) Нерастворимая часть отложений

Нерастворимая в соляной кислоте часть, состоящая, в основном, из первоначальных, непрореагировавших в топочном процессе минералов сланца, составляет в отложениях 5,63—31,65%. При этом меньшие содержания их относятся к более плотной, наружной части отложений: в наружных слоях содержание нерастворимой части составляет лишь 5,63—14,62%, против 23,9—31,65% во внутренней части.

Молекулярные соотношения окислов нерастворимого остатка во фракциях летучей золы в зависимости от крупности зерен и в отложениях, при пылевидном сжигании сланца-кукерсита

Наименование фракции или части отложения	Количество нерастворимого остатка, %	Молекулярное соотношение окисел						K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	
1. Наружная часть отложения	5,63	14,2	2,0	1,2	0,6	0,5	см. примеч.	1
2. Внутренняя часть отложения	31,65	16,0	1,9	0,9	0,7	0,6	"	1
3. Фракции летучей золы:								
<38 мк	29,9	22,3	1,5	0,7	0,7	0,6	0,1	1
38—60 мк	19,2	28,3	2,4	1,0	1,9	1,4	0,2	1
60—90 мк	13,1	31,4	2,5	1,2	3,4	2,3	0,2	1
>90 мк	9,1	120	1	3	12	5	0,1	1

Примечание: Содержание TiO<sub>2</sub> в отложениях не определено, за счёт чего содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является несколько завышенным.

### г) Растворимая часть отложений

Растворимая часть составляет большую часть всей массы отложения (68,35—94,37%) и состоит, согласно приведенным в табл. 4—1 анализам, в основном, из сульфатных соединений.

На рис. 4—13 представлены термограммы приведенных в табл. 4—1 проб отложений в гидратированном виде, которые вполне соответствуют их химическому составу. На термограммах видны большие эндотермические эффекты дегидратации гипса (1½H<sub>2</sub>O с максимумом дифференциального отклонения при 125—150°С и ½H<sub>2</sub>O с максимумом при 175—180°С). Отсюда следует, что в отложениях содержится значительное количество сульфата кальция (CaSO<sub>4</sub>).

Термограммы на рис. 4—13 расположены сверху вниз в порядке увеличения содержания растворимого K<sub>2</sub>O в пробах. В таком же порядке увеличивается чётко выраженный эндотермический эффект, имеющий максимум при 260—270°С. По данным Л. Г. Берга [Л. 64], при 265°С дегидратируется сингенит CaSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, который после дегидратации распадается при 425°С на сульфаты кальция и калия. Соответствующий эндотермический эффект также виден на термограммах проб с большим содержанием K<sub>2</sub>O (кривые 2а и 3а и б). Сульфат калия должен дать при 585°С еще термический эффект полиморфного превращения (при нагревании эндо- и при охлаждении экзотермический), ко-

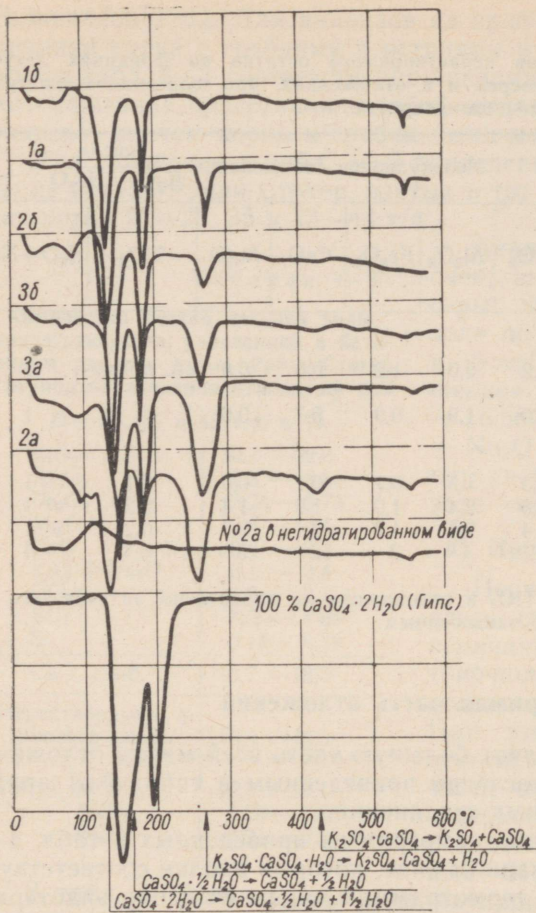


Рис. 4—13. Термограммы гидратированных проб отложенной летучей золы, химические составы которых приведены в табл. 4—1.

Эффекты дегидратации гипса и сингенита, в °С:

№ пробы	1а	1б	2а	2б	3а	3б
$\Delta t$ гипс	123	95	82	95	85	94
$\Delta t$ сингенит	46	39	86	43	80	61

$$\frac{(\text{H}_2\text{O}) \text{ сингенит}}{(\text{H}_2\text{O}) \text{ гипс}} = \frac{18}{\frac{176}{36}} = 0,49$$

и

$$\frac{0,0039}{0,0083} = 0,47.$$

тотый, однако, не был уловлен термографом. Контрольная проба с чистым  $\text{K}_2\text{SO}_4$  показала весьма небольшое дифференциальное отклонение в этой точке (диапазон  $\Delta t \approx 20^\circ \text{C}$ ), так что при данных смесях с  $(\text{K}_2\text{O})_{\text{раств.}} \leq 15,7\%$  оно может остаться незамеченным. Сингенит образуется, вероятно, при обработке пробы водой и является индикатором, показывающим содержание  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

На рис. 4—14 показана зависимость расчетного содержания  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в пробах (принимая всю растворимую  $\text{K}_2\text{O}$  в соединении с  $\text{SO}_3$ ) от диапазона температур эффекта дегидратации сингенита. Аналогично содержанию гипса в смеси с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 4—6), в данном случае также получается параболическая зависимость, с весьма небольшими отклонениями опытных точек:

$$\text{K}_2\text{SO}_4 = 0,0039 \Delta t^2 \%. \quad (4-3)$$

Следует также отметить, что соотношение коэффициентов 0,0039 и 0,0083 в формулах (4—3) и (4—1) приблизительно равно соотношению количеств выделяющейся гидратной воды сингенита и гипса, при равных количествах последних:

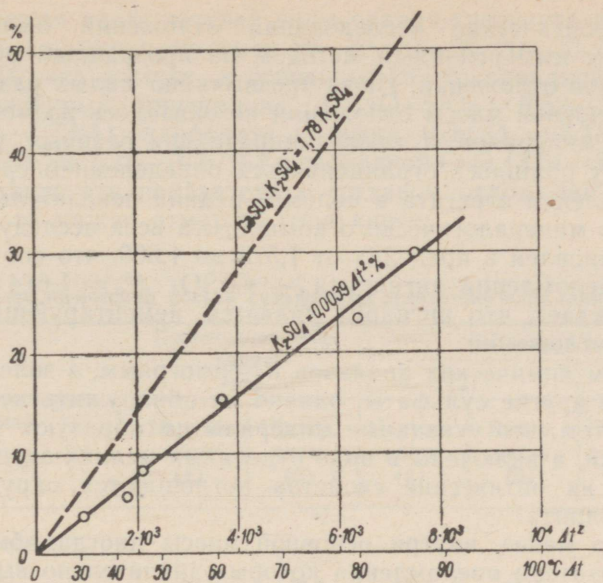


Рис. 4—14. Зависимость содержания  $K_2SO_4$  или  $CaSO_4$ ,  $K_2SO_4$  в отложениях от диапазона температур эффекта дегидратации сингенита.

На основе данного термографического исследования можно с большой вероятностью утверждать, что растворимая в кислоте  $K_2O$  содержится в длительно выдержанных в газоходах котла сульфатных отложениях практически только в виде  $K_2SO_4$ , в то время как в летучей золе она находится, в основном, в виде составной части силикатной стекловидной фазы (см. гл. 3—5).

На термограммах отложений (рис. 4—13) видны также небольшие эндотермические эффекты в диапазоне между 65—110° С, которые, вероятно, показывают наличие в отложениях, наряду с  $CaSO_4$  и  $K_2SO_4$ , и других сернокислых соединений ( $Na_2SO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $MgSO_4$ )<sup>1</sup>, но в небольших количествах.

Общее содержание  $CaSO_4$  в отложениях можно вычислить на основе термограмм ориентировочно по следующей формуле:

$$CaSO_4 \approx \frac{100}{100 - 0,1 K_2SO_4} g'_{CaSO_4} + 0,782 K_2SO_4 \%, \quad (4-4)$$

где  $g'_{CaSO_4}$  определяется по формуле (4—2) и  $K_2SO_4$  — по формуле (4—3).

<sup>1</sup> Температуры дегидратаций и разложений:  $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$  — разл. при 72° С,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  — дегидр., в основном, ниже 120° С;  $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  — 9H<sub>2</sub>O при 64,5° С,  $CaSO_4 \cdot 2Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$  — дегидр. при 80° С (Справочник химика, т. II).

Кристаллооптические исследования отложений были выполнены А. А. Рейером иммерсионным методом по прозрачным шлифам из порошка и кусков отложений. Из-за чрезвычайно малых размеров отдельных зерен основной массы отложений не оказалось возможным определить осность минералов, а также направления главных полуосей разреза. Поэтому пришлось ограничиваться определением средних показателей преломления агрегата в целом. Средний показатель преломления  $N_m$  основного минералогического компонента всех исследуемых отложений был установлен в пределах от 1,575 до 1,600, что соответствует показателям преломления ангидрита —  $\text{CaSO}_4$ :  $N_g = 1,614$  и  $N_p = 1,571$ . Это подтверждает, что ангидрит является цементирующим веществом сульфатных отложений.

По данным химических анализов и термограмм, в золе должны присутствовать и другие сульфаты, однако их обнаружить не удалось. Это объясняется тем, что указанные минералы не образуют самостоятельных скоплений, а включены в виде отдельных мелких зерен в ангидритную массу и их оптические свойства поглощаются окружающими их зернами ангидрита.

Но тем не менее, внутри основной массы иногда обнаруживаются участки, показатели преломления которых значительно выше окружающих (1,7—1,75), что соответствует показателю преломления силикатов кальция. В некоторых пробах были обнаружены красновато-бурые минералы с показателями преломления выше, чем у крайней жидкости иммерсионного набора ( $N = 1,78$ ). Учитывая их окраску, можно предположить, что они представляют собой феррит кальция. Кроме того, наблюдались зерна с низким показателем преломления, около 1,45—1,46, и с достаточно правильным квадратным сечением (кристобалит?).

Следует также отметить, что рентгенографически было установлено наличие в летучей золе сланца-кукерсита сернокислого алюминий-калия  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  (Г. А. Метс).

Примерный минералогический состав отложений представлен в табл. 4—4. Указанная таблица составлена на основе химического состава отложений, представленного в табл. 4—1, в предположении, что вся растворимая в кислоте  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  находится в отложениях в виде феррита кальция, а растворимые силикаты являются, в основном, ортосиликатом кальция ( $\text{CaOSiO}_2$ ) и гелинитом ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3$ ). Опыты Х. Я. Мяндетса показывают, что при продолжительном нагревании сланцевой золы имеется явная тенденция к увеличению содержания этих минералов за счет превращения активных клинерных минералов ( $\beta 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Полученное таким расчетом содержание  $\text{CaSO}_4$  в отложениях удовлетворительно согласуется с содержанием  $\text{CaSO}_4$ , полученным на основе термограмм (по формуле 4—4).

Выше было показано, что нерастворимые части отложения и тонких фракций летучей золы идентичны. На основе этого можно предположить с большой вероятностью, что таким же образом растворимая часть более тонких фракций летучей золы принимает участие в процессе оседа-

ния. Растворимая часть летучей золы сланца-кукерсита во всем диапазоне фракций по крупности зерен (0—10, 10—20, 20—30, 30—40, 40—60, 60—90 и > 90 мк) состоит, в основном, из стекловидной фазы (25,9—31,9%), клинкерных минералов ( $\beta 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = 9,52—11,63\%$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,76—1,73\%$ ), карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3 = 3,18—9,21\%$ ), ангидрита ( $\text{CaSO}_4 = 7,21—16,67\%$ ) и свободной  $\text{CaO}$  (3,01—38,8%) [Л. 58]. Если сопоставить эти показатели с составом отложений, приведенным в табл. 4—4, то можно отметить следующее:

Таблица 4—4

Примерный минералогический состав сульфатных отложений золы сланца-кукерсита, в %

Наименование минерала (соединения)	Пылевидное сжигание		Слоевое сжигание			
	(1)		(2)		(3)	
	Наружн. часть (а)	Внутр. часть (б)	Наружн. часть (а)	Внутр. часть (б)	Наружн. часть (а)	Внутр. часть (б)
1. Растворимая часть:						
$\text{CaSO}_4$	65,9	29,6	37,3	25,7	30,9	30,7
( $\text{CaSO}_4$ по ф-ле 4—4)	(64)	(28)	(38)	(29)	(37)	(36)
$\text{K}_2\text{SO}_4$	8,4	3,9	29,4	5,5	26,2	15,2
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,6	0,4	0,7	0,7	0,7	0,8
$\text{SO}_3$ связанный с $\text{MgO}$						
и $\text{Al}_2\text{O}_3$	2,1	7,3	3,1	6,2	5,3	0,0
$\text{MgO}$	1,2	3,0	1,3	2,6	1,6	2,4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,0	3,4	1,9	3,3	2,3	3,4
$\text{SiO}_2$	4,6	8,3	5,1	10,3	6,7	10,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,1	1,5	1,0	2,0	1,3	2,1
$\text{CaCO}_3$	2,6	1,8	0,6	2,8	3,8	1,1
$\text{CaO}$ в силикатах						
и в феррите	5,8	9,3	5,9	11,5	6,7	10,7
$\text{CaO}$ свободная	следы	следы	следы	следы	следы	следы
2. Нерастворимая часть						
(в т. ч. отроклаз,						
$\text{SiO}_2$ , гидрослюда):	5,7	31,5	13,7	29,4	14,5	23,6
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

1) Растворимая часть летучей золы, попавшая в отложения, претерпела, в отличие от нерастворимой части, значительные изменения: ликвидировалась свободная известь, перейдя, вероятно, в состав  $\text{CaSO}_4$ , и преобразовались клинкерные минералы.

2) В процессе образования отложений произошло селективное скопление в отложениях сульфатов кальция и калия, а также, вероятно, сульфатов натрия, магния и алюминия. Преобладает во всех случаях сульфат кальция, являющийся, по-видимому, основным связывающим

материалом отложения. В части отложений, наряду с сульфатом кальция, имеется также значительное содержание сульфата калия. Содержание других сульфатов небольшое, и лишь потому, что их содержание в летучей золе в количественном отношении не определено, можно говорить о селективном скоплении их в отложениях.

Учитывая, что преобладающая масса отложений является сульфатной, имеется основание назвать их сульфатно-связанными отложениями.

#### д) О механической прочности сульфатно-связанных отложений

Как уже выше отмечалось, пробы № 2 и 3, имеющие высокое содержание сульфата калия, представляли собой аггломераты более рассыпчатого характера, а части отложений с высоким содержанием  $\text{CaSO}_4$  при небольшом содержании  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (проба I а) были наиболее плотно связаны и имели структуру, подобную изображенной на рис. 4—12.

Для сравнения механической прочности отдельных слоев отложений из них были вырезаны и отшлифованы кубики с ребром 4—8 мм, подвергнутые испытанию на сжатие. Отметим при этом, что из-за сложного строения отложения не удалось вырезать кубики из однородного материала. Результаты испытаний были следующие:

1) Отложения типа 1 (табл. 4—4). В зависимости от соотношения в кубиках частей 1б и 1а, были получены величины сопротивления на сжатие от 55 (преимущественно 1б) до 221  $\text{кг/см}^2$  (среднее 10-ти проб — 160  $\text{кг/см}^2$ ).

2) Отложения типа 2 также, в зависимости от содержания частей 2б и 2а, — от 30 до 78  $\text{кг/см}^2$  (среднее 6-ти проб — 56  $\text{кг/см}^2$ ).

3) Отложения типа 3, в тех же условиях, — от 15 до 60  $\text{кг/см}^2$  (среднее 7-ми проб — 40  $\text{кг/см}^2$ ).

Принимая условно, что пробы с предельными показателями прочности соответствуют 100%-му содержанию частей 1а, 2а и 3а или 1б, 2б и 3б, составлена диаграмма, рис. 4—15. Из диаграммы видно, что основное связывающее вещество данных сульфатно-связанных отложений — сульфат кальция. Содержание сульфата калия в пределах одного типа отложения увеличивается с увеличением прочности отложения, однако в диапазоне всех данных типов отложений видно, что более прочны те отложения, в которых, при равном суммарном содержании,  $\text{CaSO}_4$  значительно больше  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

#### е) Температуры плавления отложений

Температуры плавления ( $t_1$ ,  $t_2$  и  $t_3$ ) были определены для отложений № 1 и 2, имеющих предельные содержания  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и нерастворимой части. Соответствующие данные приведены в табл. 4—1. Полученные температуры размягчения и жидкоплавкого состояния ( $t_2 = 1200$  —

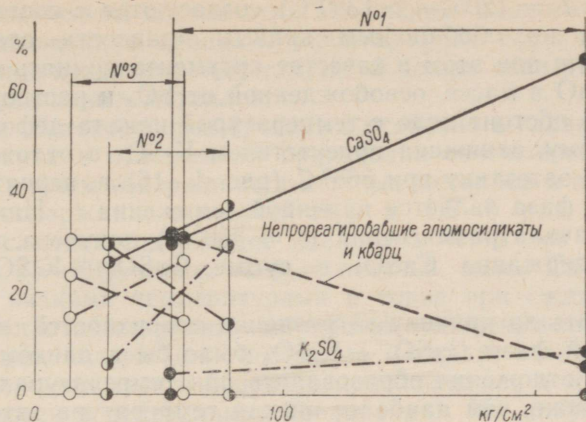


Рис. 4—15. Зависимость прочности от ориентировочного минералогического состава сульфатно-связанных отложений летучей золы сланца-кукерсита.

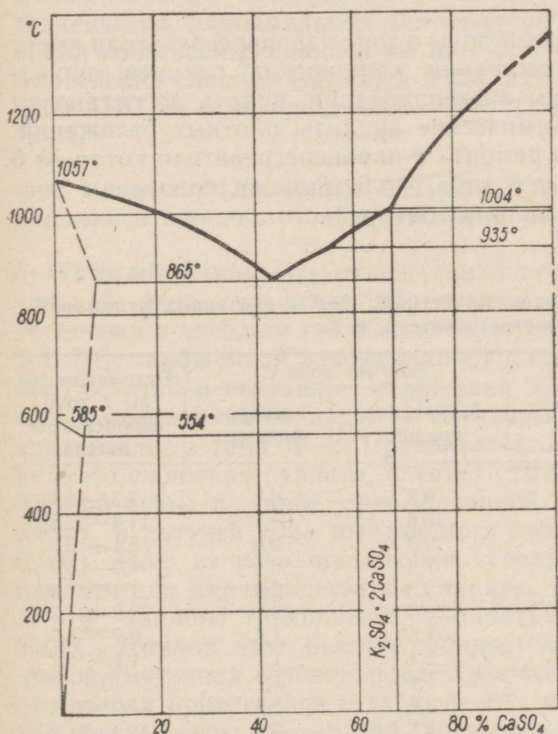


Рис. 4—16. Диаграмма плавления смеси  $\text{K}_2\text{SO}_4$  с  $\text{CaSO}_4$ .

—  $> 1350^{\circ}\text{C}$  и  $t_3 = 1205 - > 1350^{\circ}\text{C}$ ) согласуются с соответствующими температурами по обобщенным кривым плавкости сланцевой золы (рис. 3—5), если при этом в качестве аргумента принять относительное содержание  $\text{CaO}$  в массе, освобожденной от  $\text{SO}_3$  и растворимых  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ . Иначе обстоит дело с температурой начала деформации, которая, по-видимому, занижена присутствием  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в отложениях.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  дает с  $\text{CaSO}_4$  эвтектику при  $865^{\circ}\text{C}$  (рис. 4—16) и, вероятно, образующаяся жидкая фаза является причиной занижения  $t_1$ . Наиболее низкая температура начала размягчения ( $t_1 = 860^{\circ}\text{C}$ ) получена для пробы 2а, в которой содержание  $\text{CaSO}_4$  в сумме  $\text{CaSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$  составляет около 55%.

Но принимать за причину загрязнения поверхностей нагрева образование жидкой фазы  $\text{CaSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$  было бы в данном случае ошибочно, так как отложения образовались при температурах на 200 и более градусов ниже, чем наиболее низкая температура эвтектики  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CaSO}_4$ .

#### 4—3. СУЛЬФАТНО-СВЯЗАННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПРИ СЖИГАНИИ КАШПИРСКИХ СЛАНЦЕВ

Интенсивное отложение летучей золы в зоне пароперегревателя имеет место также при пылевидном сжигании кашпирских сланцев, приводящее к серьезным осложнениям в эксплуатации, вплоть до остановки котла на чистку [Л. 66, 67]. Химические анализы плотных отложений, взятых нами во время текущего ремонта с пароперегревателя котла № 6 Сызранской ТЭЦ, представлены в табл. 4—5. Там же приведены анализы сланцев, а также летучей золы из батарейного циклона и электро-

Таблица 4—5

Химический состав кашпирских сланцев, их летучей золы и связанных отложений с труб пароперегревателя, в %

	Сланцы	Летучая зола с:		Отложения золы с труб пароперегревателя
		батарейного циклона	электро-фильтров	
Потеря при прокаливании	42,5	0,3	0,7	7,3—10,1
$\text{SiO}_2$	22,8	40,6	39,7	11,4—27,8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	7,0	9,3	9,8	5,1— 6,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,4	7,8	8,2	4,9— 5,3
$\text{MgO}$	1,1	2,5	2,4	1,1— 1,6
$\text{CaO}$	16,2	30,3	29,2	29,9—21,7
$\text{Na}_2\text{O}$	0,8	1,5	1,6	0,7— 1,6
$\text{K}_2\text{O}$	1,2	2,1	1,7	1,1— 1,1
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,6	1,1	1,1	0,5
$\text{SO}_3$ сульфатн.	0,8	3,6	5,4	44,9—31,3
$\text{SO}_3$ общий	не опред.	4,5	5,9	45,2—31,7

фильтров. Химический состав этих отложений аналогичен сульфатно-связанным отложениям сланца-кукерсита, кроме содержания  $P_2O_5$ , который в сланце-кукерсите отсутствует, а также значительно меньшего содержания щелочных металлов.

Последнее обстоятельство бросается особенно в глаза: при сжигании сланца-кукерсита в отложениях происходит селективное концентрирование калия, причем содержание щелочных металлов в отложениях превосходит их содержание в летучей золе в 1,5—5 раз. При сжигании кашпирских сланцев содержание щелочных металлов в отложениях, наоборот, на 25—50% ниже, чем в летучей золе. По-видимому, это обусловлено низкими температурами в топке при сжигании обладающих малой теплотой сгорания кашпирских сланцев, вследствие чего минералы сланцев, содержащие щелочные металлы, остаются в большей части неразложившимися и непрореагировавшимися в топочном процессе, т. е. остаются в нейтральных соединениях. На низкие температуры в топках указывает также уменьшение  $P_2O_5$  в отложениях, по сравнению с летучей золой, с 1,1% до 0,5%, между тем как, например, в Англии и в других странах, где сжигаются каменные угли с содержанием фосфатов, происходит массовая концентрация  $P_2O_5$  в отложениях и образование плотных фосфатно-связанных отложений [Л. 68, 69]. Фактически максимальная температура в топке при пылевидном сжигании кашпирских сланцев на 150—250° С ниже, чем при сжигании прибалтийских сланцев [Л. 12] и в котлах ЦКТИ-БКЗ 75—39Ф на Сызранской ТЭЦ не превышает 1000—1050° С [Л. 66].

#### 4—4. ОТЛОЖЕНИЯ ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА, СОДЕРЖАЩИЕ СУЛЬФИДЫ

Плотные связанные отложения летучей золы, содержащие в значительной мере сульфиды, образуются в узлах опытно-промышленной установки с твердым теплоносителем для переработки сланца-кукерсита [Л. 70], снабженной аэрофонтанной топкой. Условия образования золотого остатка и связанных отложений золы при этой топке в настоящее время специально не изучены. Химический состав уноса золы из топки представлен в табл. 3—6. Сравнивая его с составом летучей золы пылевидного сжигания сланцев, следует отметить большое содержание сульфидной серы: в уносе аэрофонтанной топки  $S = 0,3—1,49\%$  (средн. 0,8%), в летучей золе пылевидного сжигания  $S = 0,05—0,25\%$  (средн. 0,2%). Унос из названной топки используется в качестве твердого теплоносителя для переработки сланцев, улавливая его для этой цели в т. н. циклоне теплоносителя, работающем в зоне температур около 850° С. Циклон этот быстро забивается плотными отложениями золы, имеющими запах сероводорода. Химический состав одной пробы такого отложения представлен в табл. 4—6 и показывает большое содержание сульфидной серы ( $S = 8,2\%$ ), превышающей больше чем в два раза со-

Химический состав связанного отложения из аэрофонтанной топки ОПУ  
для переработки сланца-кукерсита, в %

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	S
4,7	2,1	4,1	1,5	58,1	4,9	7,5	8,2

держание сульфатной серы (SO<sub>3</sub> = 7,5%). Можно предположить, что в данном случае имеет место слипание сульфидов, так как в циклоне для этого имеются благоприятные температурные и атмосферные условия (восстановительная атмосфера). Эвтектическое плавление смеси CaS с CaSO<sub>4</sub> происходит при температуре 850° С.

#### 4—5. ОТЛОЖЕНИЯ ЗОЛЫ, СВЯЗАННЫЕ В ПРОЦЕССЕ ГИДРАТАЦИИ

Гидратация отложений летучей золы может иметь место при низких температурах в тех случаях, когда золовые наносы подвергаются воздействию влаги. Наличие влаги чаще всего вызывается течью в вода-

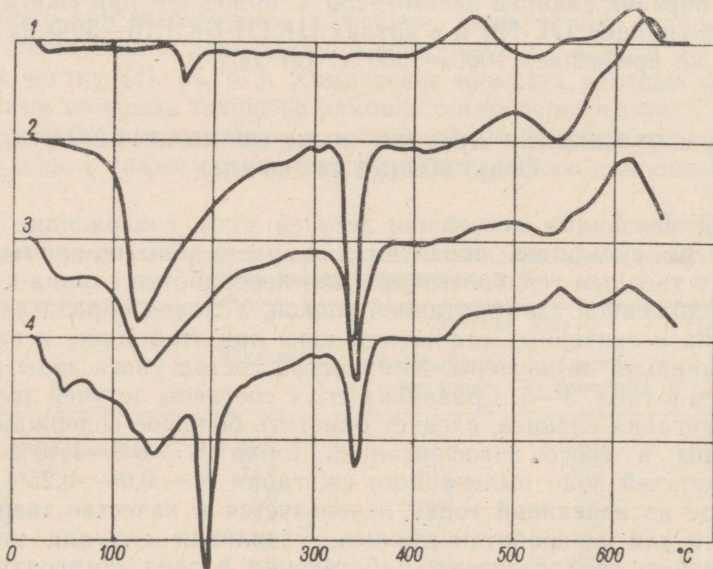


Рис. 4—17. Термограммы отложений золы сланца-кукерсита, связанных в хвостовых газоходах котла под влиянием влаги. 1 — отложение с труб водяного экономайзера слоевого котла, остановленного после течи экономайзера; 2, 3 и 4 — отложения с труб низкотемпературного пакета воздухоподогревателя при пылевидном сжигании.

ных экономайзерах или достижением точки росы в дымовых газах вследствие глубокого их охлаждения. На рис. 4—17 представлены термограммы таких отложений, взятых с хвостовых поверхностей нагрева сланцевых котлов, гидратация которых произошла в газоходе, во время работы котла. Термограммы не показывают характерного для гидратированной летучей золы эффекта дегидратации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (см. рис. 4—18). Отсюда следует, что под действием влаги в газоходе котла про-

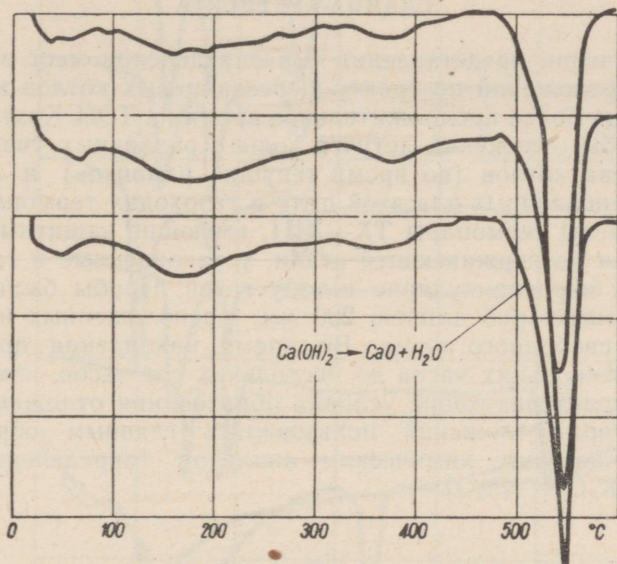


Рис. 4—18. Термограммы предварительно гидратированных при  $60^\circ\text{C}$  проб летучей золы сланца-кукерсита, соответствующих химическому составу, приведенному в табл. 4—2.

изошел процесс соединения свободной извести с силикатной частью золы. Эндотермические эффекты термограмм на рис. 4—17 являются характерными для сланцевольных вяжущих веществ в процессе их цементации и обусловлены дегидратацией гидросиликатов и гидроалюминатов кальция [Л. 21, 71].

Механическая прочность таких отложений невысокая,  $8\text{--}37 \text{ кг/см}^2$  (прочность на сжатие), за исключением пробы № 4 (кривая 4 на рис. 4—17), имеющей прочность  $102 \text{ кг/см}^2$ . Отложения, характеризуемые кривой 4, имели слоистое строение и, в отличие от других гидратированных зол с хвостовых поверхностей нагрева, показывают эндотермический эффект при  $180^\circ\text{C}$ , относящийся, по-видимому, к дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Слоистая структура и наличие  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  могут

быть связаны с периодическими обдувками котла, когда с конвективных поверхностей нагрева сдуваются богатые  $\text{CaSO}_4$  сульфатные отложения.

Экзотермический эффект при 500—600° С является, вероятно, результатом выжигания сажи, содержащейся в золе.

#### 4—6. ОБЛАСТИ ПОЯВЛЕНИЯ СУЛЬФАТНО-СВЯЗАННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ДИНАМИКА ИХ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПЫЛЕВИДНОМ СЖИГАНИИ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

Для получения представления о распределении мест возникновения сульфатных отложений по тракту пылесланцевых котлов и о характере их развития за более продолжительное время на ТЭЦ Кохтла-Ярве были собраны пробы отложений летучей золы с различных участков поверхностей нагрева котлов (во время текущих ремонтов) и с гильз специально установленных для этой цели в газоходах термопар. Для этого были применены термопары ТХ—ХІІІ, имеющие защитные трубы диаметром 24 мм из нержавеющей стали, установленные в газоходе через стенки котла перпендикулярно потоку газов. Пробы были взяты с отрезков защитных труб длиной 200 мм, расположенных на расстоянии 50 мм от ее свободного конца. Во время накопления пробы, которое длилось от нескольких часов до нескольких сот часов, измерялись температуры, характеризующие условия образования отложений. Для анализа характера отложений пользовались главным образом термографией и, частично, химическим анализом (определение свободной  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_3$  и  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ ).

##### а) Отложения на поверхностях нагрева котла

На рис. 4—19 изображены термограммы отложений летучей золы, собранных с различных поверхностей нагрева котлов БКЗ 75—39Ф.

Кривые 3, 4, 5 и 6 показывают, что наиболее интенсивная сульфатизация отложений имела место в зоне пароперегревателя и фестона, где температура газов была в пределах 600—900° С. Термограммы этих отложений аналогичны таковым для описанных выше сульфатно-связанных отложений (см. рис. 4—13). В отложениях отсутствует характерная для летучей золы известь, имеется много сульфата кальция, а также значительное количество сульфата калия (до 20%).

В зонах более высоких и более низких температур (отложения с экранных труб, кривая 2, и из района водяного экономайзера, кривая 7) образование сульфатных отложений замедлено. Термограммы этих проб показывают большое содержание свободной  $\text{CaO}$  (эффект дегидратации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ок. 500° С), значительное содержание  $\text{CaSO}_4$  (но меньше, чем в пробах 3—6) и еле заметный эффект сингенита около 260° С, показывающий небольшое содержание  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . То обстоятельство, что термо-

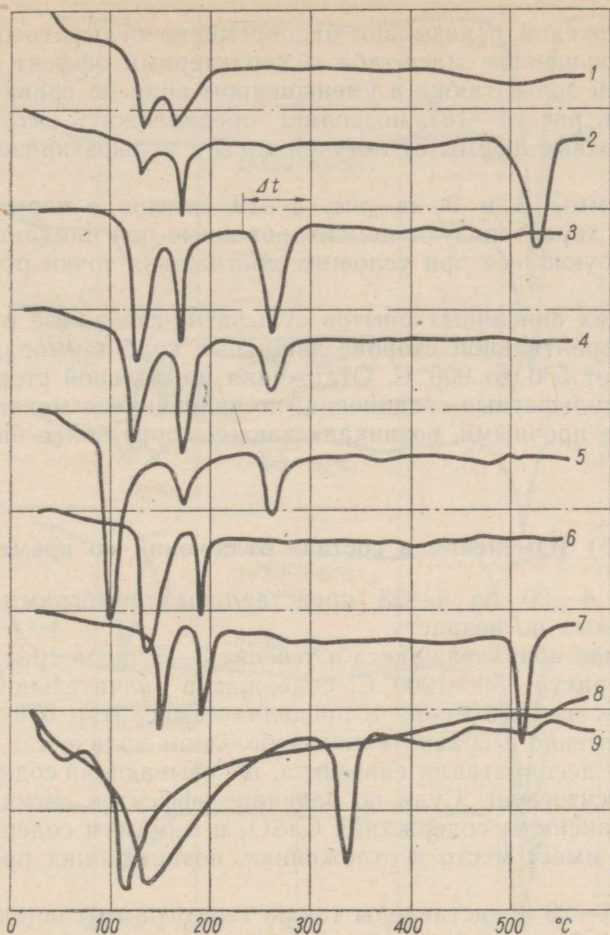


Рис. 4—19. Термограммы связанныхложений летучей золы сланца-кукерсита, взятых с поверхностей нагрева котлов БКЗ 75-39Ф.

1 — с труб холодной воронки топки; 2 — с топочных экранов; 3 — с фестоны; 4 — с пароперегревателя; 5 — из межтрубных коридоров первых по ходу газов рядов водяного экономайзера; 6 — с тыльной стороны труб 1-го по ходу газов пакета водяного экономайзера, расположенного в восходящем потоке; 7 — то же, с II пакета; 8 и 9 — с труб «холодного» пакета воздухоподогревателя. Пробы 1—7 предварительно гидратированы.

Содержание  $K_2SO_4$  рассчитанное по формуле (4—3):

№ пробы	1	2	3	4	5	6	7
$\Delta t, ^\circ C$	0	28	71	51	47	6	18
$K_2SO_4, \%$	0	3,0	19,7	10,2	8,6	<1	1,3

граммы отложений показывают одновременно сульфатный эффект в несколько уменьшенном масштабе и характерный эффект свободной извести летучей золы, также в уменьшенном виде по сравнению с пробойми золы (см. рис. 4—18), позволяет предположить, что здесь имеют место переходные формы от летучей золы к сульфатно-связанным отложениям.

Термограммы 8 и 9 на рис. 4—19 сходны с термограммами на рис. 4—14 и характеризуют цементированные под влиянием влаги отложения; образующиеся при условиях достижения точки росы в дымовых газах.

В условиях описанных опытов сульфатно-связанные отложения возникали на фронтальной стороне защитных труб термопар в интервале температур от 530 до 900°С. Отложения на тыльной стороне, содержащие также сульфатные соединения, но являющиеся механически значительно менее прочными, возникали также в зоне более низких температур (до 450°).

### б) Изменения в составе отложений во времени

На рис. 4—20 по 4—23 представлены термограммы отложений, сгруппированных по возрасту.

Отложения, образовавшиеся в течение 3—5 часов (рис. 4—20) в пределах температур 350—1000°С, содержат в значительной степени свободную известь. Отложения в пределах температур 670—895°С содержат одновременно в сравнительно небольшом количестве сульфат кальция. Эффект дегидратации сингенита, показывающий содержание  $K_2SO_4$ , при этом отсутствует. Судя по величине эффектов дегидратации гипса и извести, максимум содержания  $CaSO_4$  и минимум содержания свободной извести имеет место в отложениях, возникающих при температуре 700—800°С.

На рис. 4—20 представлены также термограммы шлака из холодной воронки и из бункера батарейного циклона, показывающие содержание большого количества свободной извести (кривые 1 и 8). Кривая 9 характеризует золу, уловленную в циклоне во время обдувки котла, содержащую поэтому в заметном количестве сульфаты кальция и калия сдуваемых с поверхностей нагрева отложений.

В отложениях, образовавшихся в течение одних суток (от 21,5 до 29 часов) при температуре 700—800°С, сульфатизация извести практически закончена (термограммы 13—16 на рис. 4—21), доказательством чему является отсутствие дегидратации извести при 500°С и наличие большого эффекта дегидратации гипса. В этих же отложениях появилось заметное содержание  $K_2SO_4$  (4—12,6%), между тем как на термограммах отложений, образовавшихся при температуре около 600°С, заметны только первые следы  $K_2SO_4$ . В течение двух суток (от 39 до 51 часа) свободная известь практически ликвидировалась также в отло-

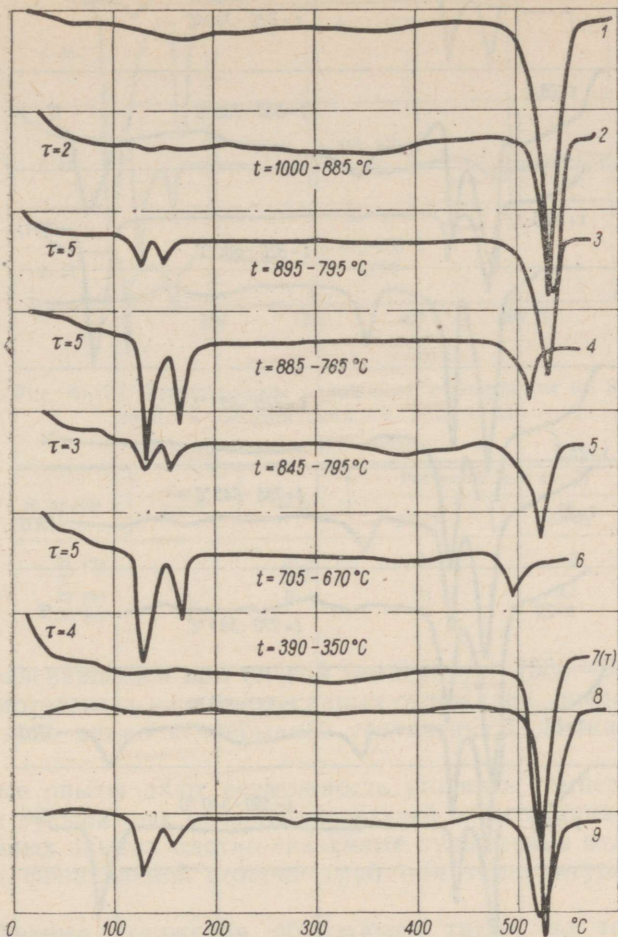


Рис. 4—20. Термограммы отложений шлака и летучей золы с возрастом  $\tau$  от 2 до 5 ч.

$t$  — температура образования отложения; 1 — шлак из холодной воронки; 2—7 — отложения (Т — тыльные, остальные фронтальные); 8 летучая зола из циклона; 9 — то же, полученная во время обдувки котла.

Данные химического состава, в %

№ пробы	CaO своб.	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO общ.	CO <sub>2</sub>
2	9,8	3,5	—	—	—	—	—	—	—
3	8,1	—	—	—	—	—	—	—	—
4	2,5	12,9	4,8	34,5	8,6	5,8	4,6	28,2	0,8
7	11,0	5,4	—	—	—	—	—	—	—
8	—	4,5	—	—	—	—	—	—	—
9	—	8,9	—	—	—	—	—	—	—

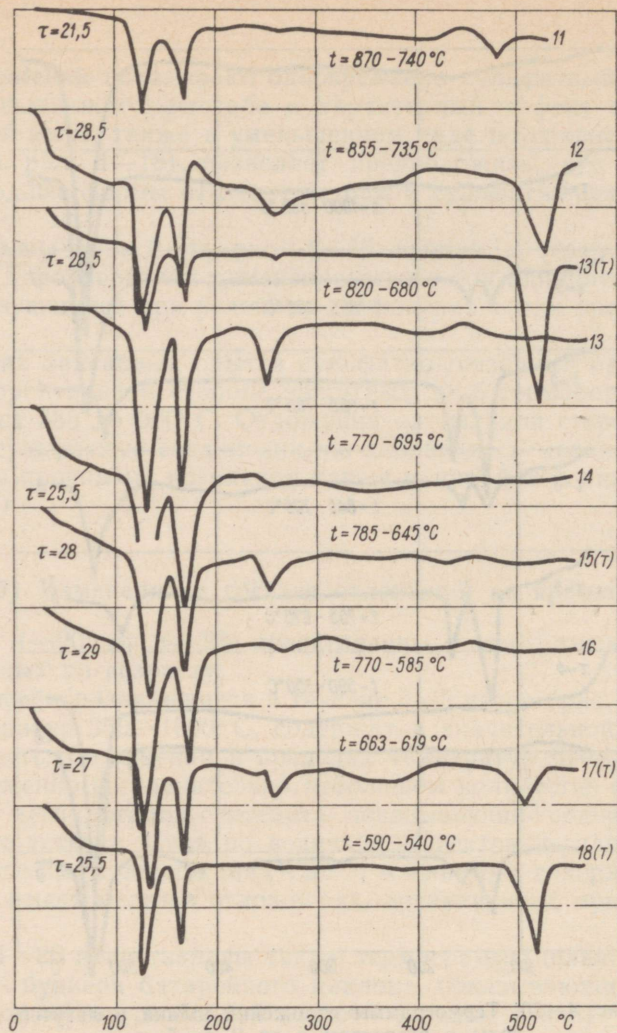


Рис. 4—21. Термограммы отложений с возрастом от 21,5 до 29 ч. Обозначения см. рис. 4—20.

Данные химических анализов, в %

№ пробы	CaO своб.	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	Расчет по ф-ле (4—3)	
				$\Delta t$ °C	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
11	2,5	12,7	3,6	следы	<1
12	3,8	20,4	—	~45	7,9
13 (τ)	7,8	15,1	3,5	24	2,2
13	1,8	36,2	5,9	48	9,0
14	—	—	—	32	4,0
15 (τ)	0,7	26,8	7,0	57	12,6
15	0,7	35,5	1,8	—	—
16	—	—	—	37	5,3
17 (τ)	3,4	20,5	—	39	5,9
17	1,2	28,1	—	—	—
18	5,2	—	—	19	1,4

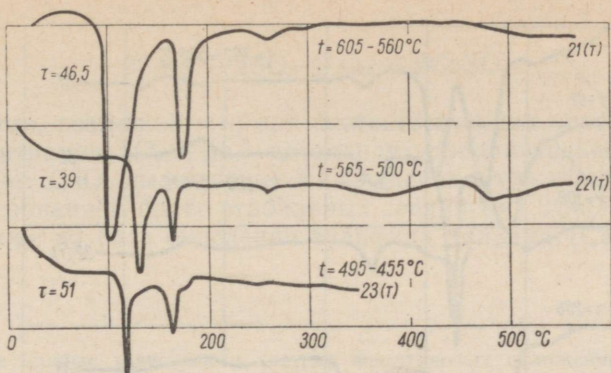


Рис. 4—22. Термограммы отложений с возрастом от 39 по 51 ч. Обозначения см. рис. 4—20.

Данные химического состава, в %

№ пробы	СаО своб.	SO <sub>3</sub>	Расчет по ф-ле (4—3)	
			Δt, °C	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
21 (τ)	0,0	24,6	34	4,5
21	—	32,5	—	—
22 (τ)	2,7	16,1	24	2,3
23 (τ)	6,8	—	0	0

жениях, образовавшихся при низкой температуре (500—600° С, рис. 4—22). На термограммах еще более старых отложений, представленных на рис. 4—23, ясно видно непрерывное увеличение содержания K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> во времени.

Описанные опыты дают возможность уточнить температурную зону образования сульфатных отложений летучей золы сланца-кукерсита:

1. В данных опытах плотно связанные сульфатные отложения образовались на фронтальной стороне труб при температурах между 530 и 900° С.

2. Сульфатные отложения образуются также на тыльной стороне труб, однако там они имеют зернистую структуру и слабо связаны. Такие отложения оказалось возможным собрать в широком интервале температур, начиная с 400—450° С.

Выяснилось также, что плотные отложения фронтальной стороны содержат больше SO<sub>3</sub> и СаSO<sub>4</sub>, чем отложения на тыльной стороне той же трубы. Если же эти отложения не являются сильно уплотненными, то содержание названных компонентов в обоих отложениях примерно равное.

В табл. 4—7 и на рис. 4—24 приведены данные, полученные на основе химических анализов и термограмм, характеризующие изменение состава отложений фронтальной стороны в зависимости от их возраста, при температурах 600—750° С. Эти данные подтверждают предположение, что уплотнение и связывание сульфатного отложения летучей золы

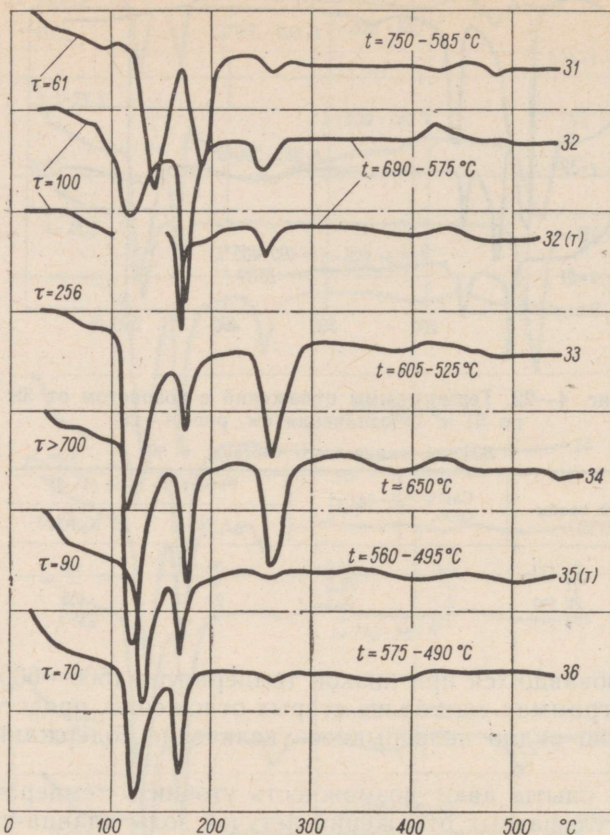
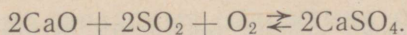


Рис. 4—23. Термограммы отложений с возрастом от 61 по 700 ч. Обозначения см. рис. 4—20.

Данные химического состава, в %

№ пробы	СаО своб.	SO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	СаО общ.	CO <sub>2</sub>	Расчет по ф-ле (4—3)	
										Δt, °C	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	41	6,6
32	0,8	37,9	6,6	10,5	2,5	3,8	1,9	35,1	1,9	49	9,4
32 (Т)	2,9	21,6	6,6	24,8	6,0	5,5	3,0	28,3	1,9	38	5,6
33	0,4	37,2	9,3	—	—	—	—	—	—	65	16,5
34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	75	22,0
35 (Т)	1,5	21,2	5,0	—	—	—	—	—	—	29	3,3
35	—	33,3	2,0	—	—	—	—	—	—	—	—
36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	37	5,3

сланца-кукерсита при пылевидном сжигании является, в основном, результатом образования сульфата кальция на базе свободной извести золы. Это может произойти вследствие соединения извести с содержащимися в дымовых газах SO<sub>2</sub> и кислородом:



Кроме того, возможно, что при соответствующих условиях (температура, концентрация  $\text{SO}_2$  и др.) происходит дополнительное образование  $\text{CaSO}_4$  за счет  $\text{CaO}$ , выделяющегося из дисиликата кальция  $\beta 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  зола, с образованием более стабильных соединений  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , а также на базе окисления сульфида кальция ( $\text{CaS}$ ).

Таблица 4—7

Сравнительные данные зависимости состава фронтальных отложений от их возраста при 600—750° С

№ пробы	Лет. зола	6	14	15	16	31	32	33	34
Возраст образования, ч	0	5	25,5	28	29	61	100	256	700
Температура, $t_{\text{ср}}$ , °С	—	685	750	725	750	712	640	600	650
$\text{CaO}_{\text{своб.}}$ , %	13—18	2,5	—	0,7	—	—	0,8	0,4	—
$\text{SO}_3$ , %	4,5	—	—	35,5	—	—	37,9	37,2	—
$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ , %	3,2	—	—	1,8	—	—	6,6	9,3	—
$\text{K}_2\text{SO}_4$ по ф-ле (4—3), %	—	0	4,0	—	5,3	6,6	9,4	16,5	22,0
$\text{CaSO}_4$ по ф-ле (4—4), %	7,7	14,5	44	—	34	46,5	48,5	46,5	45

### в) Концентрация сульфата калия в отложениях

Из рис. 4—24 видно, что содержание  $\text{CaSO}_4$  в отложениях растет значительно быстрее чем содержание  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Уже очень молодые образования (2—5 часов), не содержащие заметного количества  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,

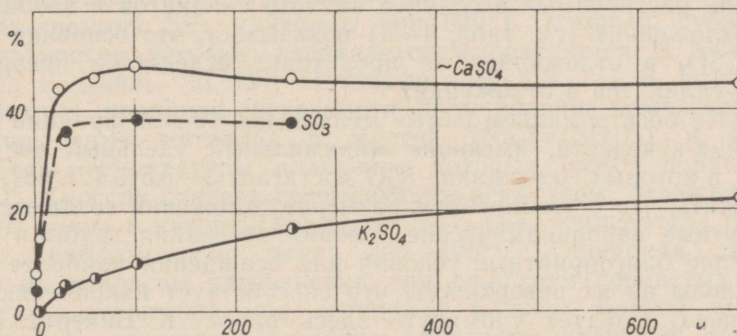
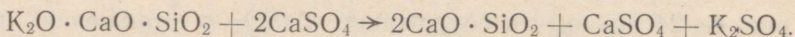


Рис. 4—24. Содержание  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CaSO}_4$  в фронтальных отложениях легучей золы пылевидного сжигания сланца-кукерсита в зависимости от их возраста при 600—750° С.

оказываются механически весьма прочными. Выше было также показано (рис. 4—15), что при равной сумме  $\text{CaSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$  значительно более прочными являются те отложения, в которых относительно больше  $\text{CaSO}_4$ . Отсюда следует, что было бы неправильным в случае сжигания сланцев приписывать решающую роль в уплотнении сульфатных отложений при температурах ниже  $850\text{—}900^\circ\text{C}$  щелочным металлам, несмотря на то, что многие авторы предполагают и доказывают, что именно сульфаты щелочных металлов являются основной связывающей массой плотных сульфатно-связанных отложений при сжигании каменных и бурых углей [Л. 68, 69, 72, 73, 74].

Калий содержится в летучей золе пылевидного сжигания сланца-кукерсита (по исследованиям Э. Ю. Пиксарва [Л. 33]), в основном, в виде составной части стекловидной фазы (50—80%). Остальная часть калия входит в состав непрореагировавших в топочном процессе калий-алюмосиликатов, а небольшая доля ещё в состав  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в золе (по Э. Ю. Пиксарву не более 0,3%), из-за высокой зольности сланца через  $1\text{ м}^2$  площади поперечного сечения газохода проходит все-таки до 3 кг  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в час. Этого вполне достаточно для медленного накапливания  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в отложениях.

Можно также представить и другой путь скопления  $\text{K}_2\text{SO}_4$ : образование его за счет преобразований калиевых соединений стекловидной фазы золы. Практически полная сульфатизация растворимого в кислоте калия в отложениях, отмеченная выше, показывает, что такие процессы, вероятно, имеют место. Х. Я. Мяндретс установил, что при обжиге сланцевой золы при  $t = 1000^\circ\text{C}$  происходит реакция:



Однако, увеличение содержания  $\text{K}_2\text{SO}_4$  при одновременном уменьшении содержания растворимых в соляной кислоте силикатов и вообще силикатов в отложениях (см. табл. 4—4) показывает, что основная концентрация  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в отложениях не происходит вследствие превращения калиевых силикатов в отложениях.

Наиболее богаты калием самые мелкие (до 10 мк) фракции летучей золы сланца-кукерсита, имеющие минимальный удельный вес (менее  $2,3\text{ г/см}^3$ ), в которых содержание  $\text{K}_2\text{O}$  достигает 5—7,5% [Л. 58]. Можно предположить, что с увеличением размеров отложений создаются более благоприятные аэродинамические условия обтекания трубы и тем самым и более благоприятные условия для осаждения наиболее мелких фракций золы на их поверхность, что способствует накоплению  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в отложениях. Следует упомянуть здесь работу К. Викерта [Л. 75], установившего диффузию твердых соединений калия при  $400\text{—}700^\circ\text{C}$  во внутрь отложений.

#### 4—7. СУЛЬФАТНО-СВЯЗАННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПРИ СЖИГАНИИ НЕСЛАНЦЕВЫХ ТОПЛИВ

Образование сульфатно-связанных отложений при сжигании прибалтийского и кашпирского сланцев не есть явление исключительное. Отложения с высоким содержанием сульфатов являются нередко встречающимся видом плотных отложений летучей золы при сжигании различных других видов топлива. Х. Кроссли подразделяет наиболее часто встречающиеся связанные отложения конвективных поверхностей котлов на сульфатные ( $\text{SO}_3 = 10 - 45\%$ ) и фосфатные ( $\text{P}_2\text{O}_5 > 10\%$ ), указывая при этом, что последние встречаются реже [Л. 69]. Сульфатные отложения встречаются при сжигании бурых и каменных углей Западной Германии, каменных углей Среднего Иллинойса (США), при сжигании некоторых сортов угля в Англии и во Франции, при сжигании мазутов и т. д. Эти отложения вызывают серьезные эксплуатационные помехи и затруднения, о чем имеются многочисленные указания в трудах исследователей вопросов загрязнения котлов.<sup>1</sup> Однако, несмотря на это, до настоящего времени не имеется общепризнанного объяснения причин их появления и механизма образования. Подавляющее большинство исследователей считает главной причиной образования плотных отложений наличие в летучей золе при низких температурах расплавленных частичек, приводящих к налипанию золы. Г. Маттгей и Ф. Генце [Л. 41], Г. Якиш [Л. 40], Г. Ленкевиц [Л. 76], В. А. Голубцов и др. указывают на эвтектическое плавление  $\text{CaS}$  с  $\text{CaSO}_4$  при температуре  $850^\circ\text{C}$ . П. Крамли и др. [Л. 77] считают, что причиной образования кальциесульфатных отложений является хлорид кальция,  $\text{CaCl}_2$ , имеющий низкую температуру плавления ( $765^\circ\text{C}$ ), который улетучивается в топочном процессе и, будучи нестабильным соединением, переходит в отложениях, реагируя с  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ , в сульфат кальция. П. Лессниг [Л. 46], В. Ланге [Л. 45], В. Гумц [Л. 78, 14] и др. считают причиной возникновения сульфатных отложений образование и возгонку в топочном процессе сульфида кремния  $\text{SiS}$ , кипящего при  $940^\circ\text{C}$ , который, сублимируясь на поверхностях нагрева, распадается и окисляется в  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SO}_2$ . Андерсон и Дийль [Л. 72], П. Мэрфи и др. [Л. 73], В. Бойэ [Л. 74] и др. считают причиной спекаемости золы наличие комплексных сульфатов щелочных металлов и железа ( $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ ) и алюминия ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ); температуры плавления которых имеют порядок  $540 - 600^\circ\text{C}$ . Х. Кроссли считает связывающим веществом отложений пиросульфаты калия и натрия ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ), температура плавления которых приблизительно равна  $300 - 400^\circ\text{C}$ . Обширная литература имеется по вопросам загрязнения при сжигании сернистых мазутов. Сульфатные отложения при сернистых мазутах богаты щелочными металлами и ванадием, пятиокись которого плавится при  $675^\circ\text{C}$ ,

<sup>1</sup> Опись литературы по вопросам загрязнения поверхностей нагрева котлов за последние 20 лет содержит свыше 300 наименований.

а комплексные сульфаты ванадия с щелочными металлами — при 565—595° С [Л. 79].

Большинство этих объяснений базируется на гипотезах, обоснованных главным образом химическими анализами и физико-химическими исследованиями отложений, а в некоторых случаях весьма косвенными показателями (например, совпадением повышенного содержания хлора в топливе с образованием кальциесульфатных отложений — в работах П. Крамли). Имеющиеся в некоторых случаях противоречия между температурами плавления и зонами образования связанных отложений (возникновение последних при более низких температурах, нежели температуры плавления, например, CaS и CaCl<sub>2</sub>) объясняются локальным повышением температуры при догорании сажи (Г. Маттгей, В. Гумц) или повышением температуры поверхности нагрева в результате каталитического окисления SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> (В. Гарлоу [Л. 80]).

В последнее время встречаются также указания на возможность связывания отложений и без наличия жидких склеивающих частиц золы, причем отложения образуются в этом случае из компонентов летучей золы и дымовых газов [Л. 30, 81, 82, 83]. Предварительное слипание частиц возможно под влиянием сил молекулярного притяжения из-за малого размера частиц, электростатических сил и т. д., после чего окончательное формирование отложений происходит вследствие химической реакции.

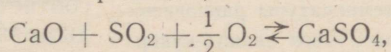
## Глава пятая

# ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СУЛЬФАТИЗАЦИИ ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ

### 5—1. ПРОЦЕСС СУЛЬФАТИЗАЦИИ ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ И ИЗВЕСТИ

Описанные в гл. 4 опыты наращивания отложений летучей золы на помещенных в газоходы котла термopарах позволили сделать вывод о том, что образование сульфатно-связанных отложений происходит, по-видимому, при соединении извести сланцевой золы с  $\text{SO}_2$  и кислородом дымовых газов, приводящее к образованию сульфата кальция. Следовательно можно сказать, что сульфатно-связанное отложение является продуктом взаимодействия золы и дымовых газов.

Направление протекания реакции,



при заданной температуре определяется давлениями  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$ , обозначенными, соответственно, через  $p_{\text{SO}_2}$  и  $p_{\text{O}_2}$ .

В этой гетерогенной системе константа равновесия выражается произведением:

$$k_p = p'_{\text{SO}_2} \sqrt{p'_{\text{O}_2}},$$

где  $p'_{\text{SO}_2}$  и  $p'_{\text{O}_2}$  — соответствующие данной температуре равновесные давления.

При

$$k_p < p_{\text{SO}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}}$$

реакция протекает в сторону образования  $\text{CaSO}_4$ , а при

$$k_p > p_{\text{SO}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}}$$

преобладает разложение  $\text{CaSO}_4$ .

Система кальций-сера-кислород исследовалась главным образом с точки зрения термической диссоциации сульфата кальция при высоких температурах, что в первую очередь представляет интерес для технологии гипса. И. Завадский [Л. 84] исследовал равновесные давления продуктов диссоциации  $\text{CaSO}_4$  —  $p'_{\text{SO}_2}$  и  $p'_{\text{O}_2}$  — при температурах выше

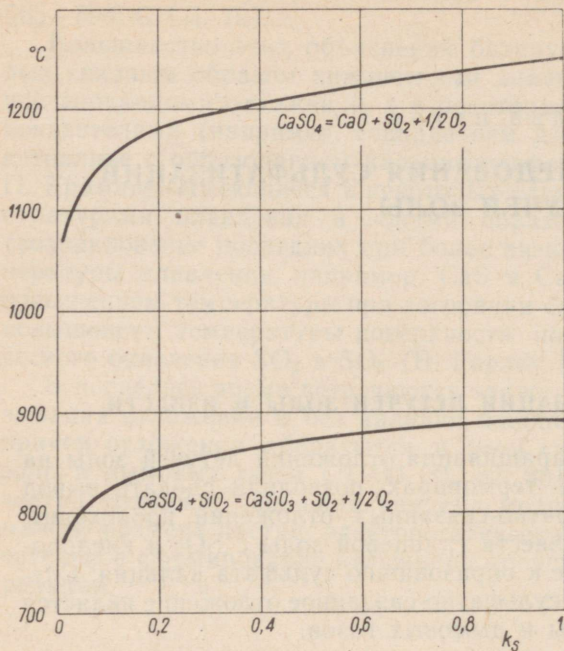


Рис. 5—1. Теоретические температуры равновесия  $\text{CaSO}_4$  в атмосфере дымовых газов сланца-кукериита в зависимости от степени улетучивания горючей серы  $\kappa_s$  при коэффициенте избытка воздуха  $\alpha = 1,2-1,8$ .

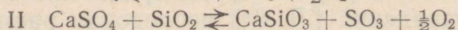
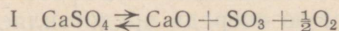
1180° С. Диссоциацию  $\text{CaSO}_4$  изучали также Маршалль, И. Леви [Л. 85], П. П. Будников [Л. 86] и др. Э. Бринер, Г. Памм и Х. Пэллар [Л. 87] исследовали реакцию разложения  $\text{CaSO}_4$  в чистом виде и в присутствии  $\text{SiO}_2$  при 1300° К и 1500° К и сопоставляли результаты опытов с величинами, вычисленными на основе тепловых эффектов реакций и изменений энтропий по данным Улиха и Люис-Рэндэля, представленными в табл. 5—1.

На рис. 5—1 представлены полученные путем аналогичных термодинамических расчетов приближенные температуры равновесия для реакций разложения  $\text{CaSO}_4$ , соответствующие составу дымовых газов при пылевидном сжигании сланца-кукериита среднего состава. Как видно из рис. 5—1, при реальных значениях степени

Таблица 5—1

Суммарное равновесное давление продуктов разложения  $\text{CaSO}_4$  ( $p'_{\text{SO}_2} + p'_{\text{O}_2}$ ), в мм рт. ст.

Реакция	Температура °К	Измерено		Вычислено (1)	
		Завадский	Маршалль	Бринер и др. [Л. 87]	
I	1300	—	14	1,33	0,11 и 0,19
	1500	5,7	97	10,5	5,98 и 9,3
II	1300	—	34	11,1	111 и 154
	1500	—	440	42,4	2298 и 2650



Примечание: (1) Первый столбец вычислен по данным Улиха, второй — по данным Люис-Рэндэля.

улетучивания горючей серы  $\kappa_s = 0,05 - 0,45$  (см. гл. 3—6) при пылевидном сжигании сланца-кукерсита теоретическим пределом температуры сульфатизации чистого  $\text{CaO}$  является  $1100-1220^\circ\text{C}$ , а в присутствии  $\text{SiO}_2$  в равном с  $\text{CaO}$  молекулярном количестве —  $800-875^\circ\text{C}$ . Эти температуры являются достаточно высокими для обеспечения сульфатизации отложений летучей золы в газоходах котла и также в топочной камере, учитывая в последнем случае охлаждающее действие поверхностей нагрева.

По данным П. П. Будникова, температуру диссоциации  $\text{CaSO}_4$  снижает также присутствие  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , но в несколько меньшей степени, чем  $\text{SiO}_2$ . Соответствующие данные приведены в табл. 5—2.

Таблица 5—2

Разложение  $\text{CaSO}_4$  в присутствии  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [Л. 86], в %

Время прокаливания мин	Температура $^\circ\text{C}$	Убыл в весе				
		$\text{CaSO}_4$	$2\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2$	$\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2$	$2\text{CaSO}_4 + 3\text{SiO}_2$	$\text{CaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
10	1000	—	0,46	0,47	0,46	—
10	1100	—	1,84	3,57	7,40	0,56
10	1150	—	3,43	6,92	—	2,26
10	1200	0,35	7,77	12,50	24,66	8,27
10	1250	1,81	12,12	33,99	44,76	31,37
10	1300	4,38	—	—	—	95,36
10	1400	36,45	—	—	—	—

### 5—2. ОПЫТЫ В АТМОСФЕРЕ $\text{SO}_2$

Первые опыты по исследованию воздействия на летучую золу сланца-кукерсита двуокиси серы И. П. Эпик, И. Р. Микк и Ю. К. Муст проводили в атмосфере 100%  $\text{SO}_2$ , аналогично опытам Е. А. Галилеевой с известью. Хотя характер протекающих в атмосфере 100%  $\text{SO}_2$  процессов может заметно отличаться от характера процессов, происходящих в атмосфере дымовых газов, по аналогии с опытами Е. А. Галилеевой можно было все же ожидать образования сульфата кальция за счет  $\text{SO}_3$ , образующегося по условиям равновесия системы сера-кислород.

Для опытов использовались прессованные таблетки сланцевой золы диаметром 15,1 мм и высотой 14—17 мм, с объемным весом 1,6—1,8 г/см<sup>3</sup>, или зола, насыпанная в фарфоровые тигли (диаметром 25 мм), имеющая объемный вес 0,9—1,0 г/см<sup>3</sup>. Таблетки или зола в тиглях прокаливались в фарфоровой трубке, расположенной горизонтально в электropечи. Через трубку пропускался  $\text{SO}_2$  в количестве около 6 л/ч, предварительно осушенный барботированием через концентрированную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После прокаливания определялись увеличение веса и сопротивление на сжатие таблеток и образцов, вырезанных из спекшейся в тиглях золы, которые представляли из себя кубики с ребром 12—13 мм.

Исследованию были подвергнуты зола, уловленная в батарейном циклоне, а также собранные на термомопах в газоходах котла уже частично сульфатизированные отложения.

Наибольший прирост в весе дала летучая зола с содержанием  $\text{CaO}_{\text{своб.}} = 11,0\%$  и  $\text{SO}_3 = 4,5\%$ . Ранее сульфатизированные отложения летучей золы с  $\text{CaO}_{\text{своб.}} = 6,8$  и  $4,8\%$  и соответственно с  $\text{SO}_3 = 11,0$  и  $13,9\%$  имели тем меньший прирост в весе, чем меньше в них было свободной  $\text{CaO}$  и чем выше было первоначальное содержание  $\text{SO}_3$ .

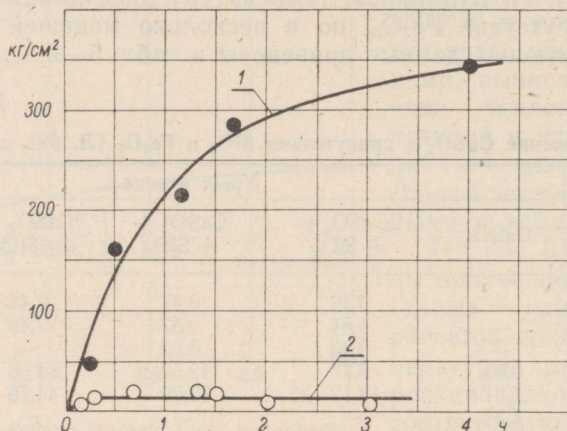


Рис. 5—2. Прочность на сжатие (в  $\text{кг/см}^2$ ) таблеток из летучей золы сланца-кукерсита после нагревания при  $600^\circ\text{C}$  в атмосферах  $\text{SO}_2$  (кривая 1) и воздуха (кривая 2), в зависимости от времени прокаливании.

На рис. 5—2 показано влияние присутствия  $\text{SO}_2$  на связывание образца при прокаливании: прокаленные при той же температуре ( $600^\circ\text{C}$ ) в атмосфере воздуха таблетки имели ничтожное сопротивление на сжатие по сравнению с сопротивлением таблеток, прокаленных в атмосфере  $\text{SO}_2$ .

На рис. 5—3 представлены прирост в весе и прочность на сжатие исследовавшихся проб летучей золы после их двухчасового прокаливании при температурах  $366$ — $954^\circ\text{C}$ . Из него видно, что таблетки и пробы из спекшейся в тиглях насыпной золы с одинаковым приростом в весе (кривая 1) не обладают сравнимой прочностью на сжатие (кривые 2' и 2''). В области наибольшего прироста в весе и прочности, в зоне температур  $600$ — $800^\circ\text{C}$ , прочность таблеток находится в пределах  $320$ — $560 \text{ кг/см}^2$ , а прочность образцов, вырезанных из содержимого тиглей, оказалась равной всего лишь  $14$ — $22 \text{ кг/см}^2$ . Из этого следует, что для прочного связывания отложений летучей золы, помимо химической реакции, необходим еще и тесный контакт между частицами. Следовательно,

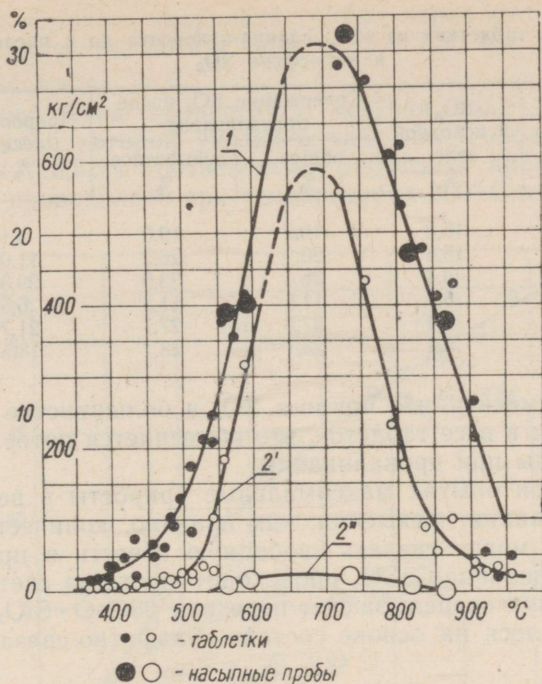


Рис. 5—3. Прирост в весе таблеток и насыпных проб из летучей золы (кривая 1, в %-х от первоначального веса проб) и их прочность на сжатие (2' — таблетки и 2'' — образцы из содержимого тиглей, в  $\text{кг/см}^2$ ) после двухчасового прокаливания в атмосфере  $\text{SO}_2$ , в зависимости от температуры прокаливания.

при образовании на поверхностях нагрева связанных сульфатных отложений, значительную роль должны играть аэродинамические факторы, способствующие тесному контакту реакционноспособных частиц золы в отложениях.

В табл. 5—3 представлено серосодержание таблеток, прокаленных в атмосфере  $\text{SO}_2$  при 500—1000° С: общее содержание серы в пересчете на  $\text{SO}_3$ , а также содержание  $\text{SO}_3$  в сульфатах. Последнее определялось осаждением в виде сульфата бария. Размеры таблеток при этих опытах были уменьшены (диаметр 8 мм, высота ок. 8 мм). В результате этого удельная поверхность их оказалась приблизительно в 1,5 раза больше, чем у предыдущих таблеток, в связи с чем, вероятно, и увеличивалась скорость прироста в весе. Данные в табл. 5—3 показывают, что прирост в весе при прокаливании в атмосфере  $\text{SO}_2$  происходил, в основном, за счет образования сульфатов (отношение  $\text{SO}_{3\text{общ.}}/\text{SO}_{3\text{сульф.}} = 1,0\text{—}1,1$ ).

Содержание  $\text{SO}_3$  в таблетках из золы сланца-кукерсита до и после прокаливания в атмосфере  $\text{SO}_2$ 

Температура, °С	Время прокаливания, ч	$\text{SO}_3$ в исходной золе, %	Содержание $\text{SO}_3$ после прокаливания		Прирост в весе, %	Прирост содержания $\text{SO}_3$ , %
			общее, %	сульфатное, %		
500	5	15,8	19,2	19,0	3,1	3,9
800	6	15,8	26,2	26,2	11,0	12,0
800	5	5,4	36,4	33,9	29,3	32,2
900	1	5,4	11,5	11,5	6,5	6,4
900	4	5,4	27,5	27,1	21,7	23,1
1000	2	5,4	23,1	23,1	18,5	18,5

Следует также отметить, что прирост  $\text{SO}_3$  в большинстве проб немного превышал прирост в весе таблеток, что объясняется потерями в весе некоторой части золы при прокаливании.

Полученные при опытах максимальные приросты в весе после длительного прокаливания превысили, как правило, количество  $\text{SO}_3$ , которое теоретически могло связать свободную известь в пробах. Отсюда следует, что образование  $\text{CaSO}_4$  происходит также за счет превращения силикатов (в первую очередь за счет перехода  $\beta 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  в  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , как и предполагалось на основе состава сульфатно-связанных отложений в гл. 4).

### 5—3. СУЛЬФАТИЗАЦИЯ ЛЕТАЧЕЙ ЗОЛЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ $\text{SO}_2$ И КИСЛОРОДА

#### а) Опыты в атмосфере с близкими к составу дымовых газов содержаниями $\text{SO}_2$ и кислорода

Опыты в среде азота с добавлением  $\text{SO}_2$  и кислорода в количествах, близких к содержанию этих компонентов в составе дымовых газов, проводились Б. К. Торпаном. Атмосфера готовилась из технического азота, содержащего 3,4% кислорода, к которому добавлялась  $\text{SO}_2$ . Во время опытов поддерживались следующие парциальные давления: кислорода  $p_{\text{O}_2} = 26$  мм рт. ст. и  $\text{SO}_2$ ,  $p_{\text{SO}_2} = 0,34$  и 1,36 мм рт. ст., что дает соответственно

$$p_{\text{SO}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}} = 1,73 \text{ и } 6,94.$$

При пылевидном сжигании сланца-кукерсита среднего состава последние цифры соответствуют степени улетучивания горючей серы  $\kappa_s = 0,1—0,5$ , что совпадает с реально возможным пределом степени улетучивания (гл. 3—6). Чтобы получить большую удельную поверхность золы вместо таблеток применялся порошок, навеска которого помещалась в фарфоровую лодочку. Прокаливание производилось в по-

мешенной в электропечь кварцевой трубке, через которую пропускался поток газа в количестве 50 л/ч (при  $p_{\text{SO}_2} = 1,36$  мм рт. ст.) и 200 л/ч (при  $p_{\text{SO}_2} = 0,34$  мм рт. ст.).

Исследованию была подвергнута летучая зола сланца-кукерсита, химический состав которой указан в табл. 5—4. Содержанию свободной CaO золы (18,5%) соответствует расчетный прирост  $\text{SO}_3$ , равный 26,5%. Опыты проводились при температурах 800° С и 1000° С.

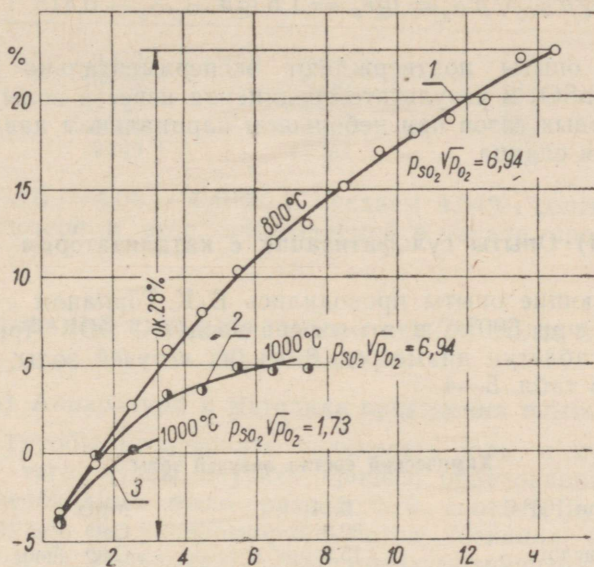


Рис. 5—4. Прирост в весе летучей золы сланца-кукерсита в зависимости от времени прокаливания в атмосфере азота с малым содержанием  $\text{O}_2$  и  $\text{SO}_2$ . При всех опытах  $p_{\text{O}_2} = 26$  мм рт. ст.

1 — температура 800° С,  $p_{\text{SO}_2} = 1,36$  мм рт. ст.; 2 — то же, 1000° С; 3 — температура 1000° С,  $p_{\text{SO}_2} = 0,34$  мм рт. ст. Состав исходной золы см. табл. 5—4.

Результаты опытов представлены на рис. 5—4. Из него видно, что при 800° С реакция сульфатизации протекает по крайней мере до полного перехода CaO в сульфат кальция. При 1000° С сульфатизация происходила заметно медленнее, чем при 800° С, что, очевидно, обусловлено происходящим одновременно разложением  $\text{CaSO}_4$ . При более низких давлениях ( $p_{\text{SO}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}} = 1,73$ ) процесс протекал заметно медленнее, чем при более высоких, по той же причине. Это обстоятельство удовлетво-

нительно согласуется с опытами Э. Бринера и др. [Л. 87], согласно которым сульфатизация извести должна была бы прекращаться при 1027° С, когда  $p_{\text{SO}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}} < 0,59$  (вычислено на основе приведенного в табл. 5—1 суммарного равновесного давления  $p'_{\text{SO}_2+\text{O}_2} = 1,33$  при 1300° К.

Т. к.  $p'_{\text{SO}_2} = \frac{2}{3} p'_{\text{SO}_2+\text{O}_2}$  и  $p'_{\text{O}_2} = \frac{1}{3} p'_{\text{SO}_2+\text{O}_2}$ , то получим:

$$\lg p'_{\text{SO}_2} \sqrt{p'_{\text{O}_2}} = \lg k_p = 1,5 \lg p'_{\text{SO}_2+\text{O}_2} - 0,415.$$

Описанные опыты подтверждают экспериментально возможность образования  $\text{CaSO}_4$  в результате соединения извести золы с  $\text{SO}_2$  и кислородом дымовых газов при небольшом парциальном давлении  $\text{SO}_2$  во время сжигания сланца.

### б) Опыты сульфатизации с катализатором

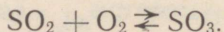
Соответствующие опыты проводились Б. К. Торпаном с платиновым катализатором при 600° С в атмосфере воздух +  $\text{SO}_2$ . При опытах использовались таблетки диаметром 8 мм из летучей золы, состав которой приведен в табл. 5—4.

Таблица 5—4

Химический состав летучей золы

Потеря прокал. при 105° С	0,14	MgO	5,9
SiO <sub>2</sub> общ.	32,3	CaO общ.	37,0
SiO <sub>2</sub> нераств. в кислоте	15,5	CaO своб.	18,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ.	9,12	CO <sub>2</sub>	1,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> нераств. в кислоте	1,65	S	0,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ.	5,13	SO <sub>3</sub>	4,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> нераств. в кислоте	0,16	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	3,3

Под влиянием катализатора ускоряется достижение равновесия газов



При опытах не применялись более высокие температуры, т. к. при этом равновесие сдвигается влево. Проводились сравнительные опыты при одном и том же режиме с катализатором и без него. Соотношение  $\text{SO}_2/\text{воздух}$  при опытах было 1/94. Результаты опытов, приведенные в табл. 5—5, показывают, что сульфатизация золы в присутствии катализатора происходит быстрее. Следовательно, содержащаяся в летучей золе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а также  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  поверхностей нагрева котла должны оказывать каталитическое действие на сульфатизацию летучей золы.

При вышеописанных опытах увеличение содержания сульфатной  $\text{SO}_3$  всех 10-ти проб оказалось выше прироста в весе  $\Delta G$ , причем раз-

Прирост в весе летучей золы при прокаливании в атмосфере воздух + SO<sub>2</sub> с платиновым катализатором и без него при 600° С (состав золы см. табл. 5—4)

Время прокаливания в атмосфере SO <sub>2</sub> +воздух, ч	Первоначальный вес таблетки, мг		Прирост в весе с начала опыта, в %	
	с катализат.	без катализат.	с катализат.	без катализат.
1	9 412	9 590	8,2	4,5
2	10 159	9 287	10,7	7,4
3	9 123	8 940	13,3	9,8
4	8 994	9 161	15,4	11,9
5	9 749	11 163	15,6	13,1

ница  $\Delta SO_2 - \Delta G = 4,06 - 4,46\%$ , в среднем 4,34%, соответствует первоначальной потере в весе, наблюдаемой в начале прокаливания на рис. 5—4.

#### 5—4. ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАТИЗАЦИИ ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ В АТМОСФЕРЕ SO<sub>2</sub> + ВОЗДУХ

##### а) Аппаратура и методика проведения опытов

Для того, чтобы исследовать склонность золы к сульфатизации, а также для того, чтобы изучить процесс образования сульфатных отложений, необходимо было разработать соответствующий метод. В данном случае не удовлетворяет метод спекания («зинтертест») Д. Барнгарта и П. Уильямса [Л. 88], предусматривающий длительное прокаливание прессованных из золы образцов (цилиндрики диаметром 17 мм, высотой ок. 20—25 мм) в атмосфере воздуха с последующим определением их прочности на сжатие. Летучая зола сланца-кукерсита, которая образует плотные связанные отложения, с точки зрения зинтертеста является сравнительно слабо связующейся золой (например, кривая 2 на рис. 5—2).

Установка для вышеупомянутых исследований представлена на рис. 5—5 [Л. 89]. Она состоит из следующих основных частей: вертикальной электропечи Т 50/600 (1), кварцевой трубки диаметром 30 мм и длиной 1000 мм (2), чувствительных пружинных весов (из стальной проволоки диаметром 0,3 мм, чувствительность пружины ок. 100 мм/г) в стеклянной защитной трубке (3) и платиновой чашечки (4), которая подвешивается с помощью платиновой проволоки к весам. К установке относится система питания и измерения расходов воздуха и SO<sub>2</sub> и вытяжной вентилятор с газоочистителем. Электропечь укрепляется к стальной раме таким образом, что ее можно поднимать и опускать.

Измерение температур при опытах производилось тремя хромель-алюмелевыми термопарами (Т), из которых одна находится между

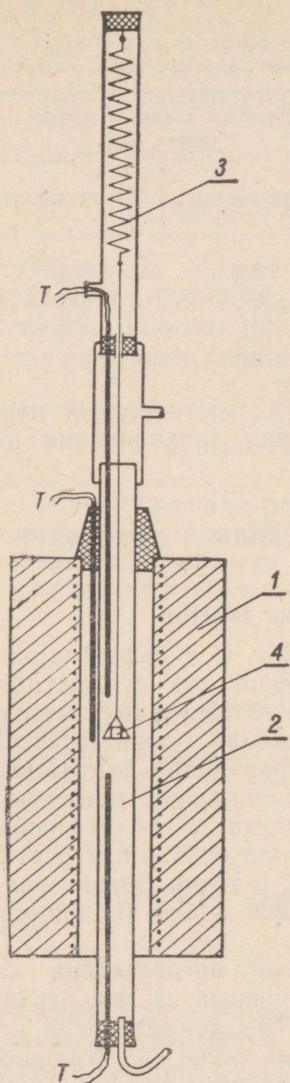


Рис. 5—5. Схема опытной установки для замера прироста в весе образцов золы при прокаливании в содержащей  $\text{SO}_2$  атмосфере.

1 — электропечь; 2 — кварцевая трубка; 3 — пружинные весы; 4 — платиновая чашечка с пробой; Т — термопары.

кварцевой трубкой и стенкой печи, со спаем на уровне платиновой чашечки. Эта термопара использовалась для автоматического регулирования температуры печи с помощью потенциометра ЭПД-12. Две термопары располагались в кварцевой трубке: одна вводилась сверху, другая — снизу.

Измерение количеств  $\text{SO}_2$  и воздуха проводилось реометрами. Перед реометрами ставились бутылки с серной кислотой для осушки газов. Установка для очистки газов до вытяжного вентилятора состояла из насадки из кусков  $\text{NaOH}$  и стеклянных трубочек. Давление в установке при опытах было на 30—40 мм в. ст. выше атмосферного.

Об изменении веса образца, установленного на платиновую чашечку, судили по изменению длины пружинки, измерение которой проводилось катетометром.

Образцы в виде таблеток спрессовывались с помощью гидравлического пресса и специальной матрицы при давлении  $2 \text{ т/см}^2$ . Диаметр таблеток 8 мм, вес от 0,6 до 0,8 г. Для увеличения начальной прочности образцов зола была предварительно смочена эфиром, так как образцы из сухой золы легко разрушались. Эфир выпаривается из образца после изготовления в течение нескольких минут, так что изменение веса образца вследствие летучести эфира при опытах практически не наблюдалось.

Взвешенная таблетка помещалась на платиновой чашечке, для чего печь вместе с кварцевой трубкой опускалась. После закрытия печи и создания потока воздуха фиксировалось исходное положение пружинки и включалась электропечь. По достижении нужной температуры фиксировалось положение пружины, начиналась подача  $\text{SO}_2$  и наблюдение за изменением длины пружины. Опыт заканчивался перекрыванием притока  $\text{SO}_2$ , фиксированием конечного положения пружины и продуванием системы в течение 30 минут воздухом. После этого печь опускалась, таблетка взвешивалась и при необходимости определялась ее прочность на сжатие.

Для того, чтобы определить возможное удлинение пружины за счет конденсации на платиновую проволоку паров  $H_2SO_4$ , был проведен опыт, где образец из золы заменялся кусками кварцевой трубки. В течение 90 мин с начала опыта было установлено небольшое равномерное удлинение пружины ок.  $1,5 \cdot 10^{-2}$  мм/мин, которое затем прекратилось. Эта поправка учтена при обработке опытных данных.

Опыты проводились со следующими пробами золы:

1) Летучая зола сланца-кукерсита из батарейного циклона котла № 4 ТЭЦ Кохтла-Ярве: проба № 01 — средняя проба золы и проба № 02 — более тонкая фракция летучей золы, получена из передних по ходу газов элементов батарейного циклона.

2) Летучая зола гдовского сланца из батарейного циклона котла № 5 ТЭЦ г. Сланцы (проба № 03).

3) Летучая зола сланца-кукерсита, собранная при кратковременных опытах сжигания сланцевой пыли с жидким шлакоудалением в опытной циклонной топке 1-ой ГЭС Ленэнерго в 1956 году (проба № 04).

4) Летучая зола подмосковного угля, взятая из-под электрофильтров котла Черепетской ГРЭС (проба № 05).

5) Летучая зола кашпирских сланцев, собранная из батарейного циклона котла Сызранской ТЭЦ (проба № 06) и там же из-под электрофильтров (проба № 07).

Химические анализы названных проб представлены в табл. 5—6.

Известно, что связанные сульфатные отложения летучей золы образуются при пылевидном сжигании сланца-кукерсита, гдовского и кашпирских сланцев, которые представлены пробами № 01, 02, 03, 06 и 07. При сжигании подмосковных бурых углей, представленных пробой № 05, связанных отложений в конвективных газоходах не образуется. Кратковременные опыты с сжиганием сланца-кукерсита в циклонной топке с жидким шлакоудалением не позволили установить возможность образования связанных отложений летучей золы, поэтому интересно сравнить сульфатизацию пробы летучей золы циклонной топки (№ 04) с сульфатизацией других проб золы сланца-кукерсита. Летучая зола циклонной топки отличается от летучей золы обычного пылевидного сжигания значительно большим содержанием щелочей и сульфатной серы.

Совершенно отличный состав среди исследуемых проб имеет летучая зола подмосковного угля, не содержащая извести.

## б) Анализ результатов опытов

а) Образование сульфата кальция. В восьми пробах с различным приростом в весе (от 0,1 до 32,7%) определялось содержание сульфатной  $SO_3 (=SO_3')$  осаждением в виде сульфата бария и полученные данные сравнивались с исходным содержанием  $SO_3$  в пробах ( $=SO_3^0$ ) и с действительным приростом в весе  $\Delta G'$ . Так как при предва-

Химический состав проб золы, использованных при опытах сульфатизации, в %

Наименование пробы	Летучая зола сланца-кукерсита			Летучая зола гдовского сланца	Летучая зола подмосковных бурых углей	Летучая зола кашпирских сланцев	
	Пылевидное сжигание с шахтными мельницами		Циклонная топка с жидким шлакоудал.			Из мультициклона	Электрофильтров
№ пробы	01	02	03	04	05	06	07
Потеря при прокаливании	1,8	1,8	не опр.	1,2	1,5	0,3	0,7
SiO <sub>2</sub>	30,0	33,1	31,1	32,8	50,5	40,6	39,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,7	8,7	11,1	9,4	35,0	9,3	9,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,5	6,0	4,5	4,6	9,8	7,8	8,2
MgO	3,5	3,8	3,0	3,3	0,8	2,5	2,4
CaO	43,0	37,0	25,1	38,7	1,0	30,3	29,2
K <sub>2</sub> O	2,7	3,4	} 9,5	4,4	} не опр.	2,1	1,7
Na <sub>2</sub> O	0,9	1,3		1,2		1,5	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	1,1	1,1
SO <sub>3</sub> сульф.	4,1	4,8	15,8	4,5	0,3	3,6	5,4
SO <sub>3</sub> общ.	4,5	5,4	} не опред.	5,1	} не опред.	4,5	5,9
Своб. CaO	9,6	8,4		10,2		не определ.	

рительном прокаливании образца в потоке воздуха без добавки SO<sub>2</sub> наблюдалось небольшое уменьшение в весе, на основании которого фиксировалась нулевая точка при определении действительного прироста, то последний оказался выше вычисленной разницы между первоначальным и конечным весами  $\Delta G$ .

Предполагая, что действительный прирост в весе вызван соединением CaO с SO<sub>2</sub> и кислородом с образованием CaSO<sub>4</sub>, можно вычислить конечное содержание SO<sub>3</sub> в пробе по уравнению:

$$SO'_3 = \frac{100}{100 + \Delta G} (SO_3^0 + \Delta G') \%, \quad (5-1)$$

где SO<sub>3</sub><sup>0</sup>,  $\Delta G$  и  $\Delta G'$  даны в %-ах.

Результаты анализов и расчетов по уравнению (5—1) приведены в табл. 5—7 и дают хорошую сходимость (расхождения в пределах от +1 до —1,4%).

β) Влияние температуры и концентрации газов. Прирост в весе летучей золы сланца-кукерсита (проба № 01) при различных температурах представлен на рис. 5—6, и прирост в весе той же пробы при 700—720°С при различных соотношениях SO<sub>3</sub>/воздух — на рис. 5—7. Из рис. 5—6 видно, что сульфатизация золы в пределах температур 400—850°С ускоряется с повышением температуры, при-

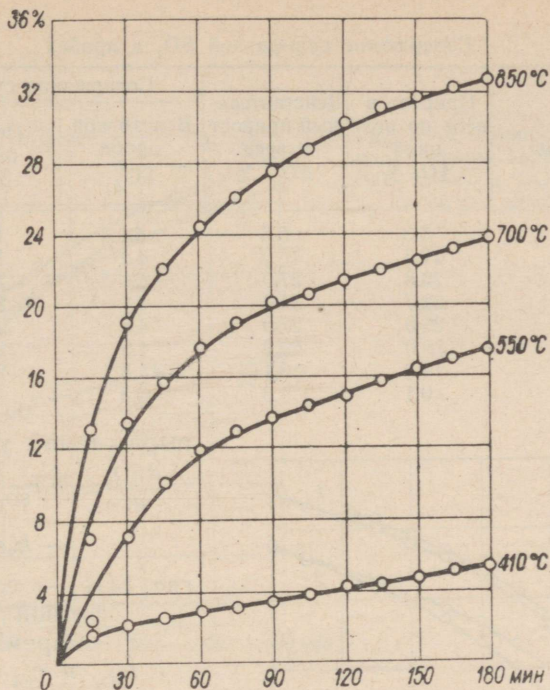


Рис. 5—6. Прирост в весе золы сланца-кукерсита (проба № 01) при различных температурах ( $SO_2/\text{воздух} = 1/2-1/3,1$ ).

чем в основном прирост в весе происходит в течение первых 60 мин. Позднее же скорости прироста в весе сравниваются.

Аналогична картина и при увеличении концентрации  $SO_2$ : вначале скорость прироста в весе увеличивается одновременно с увеличением концентрации, в дальнейшем же остается постоянной (рис. 5—7). Очевидно, что реакцию сульфатизации начинает тормозить диффузия газов внутри образца, чем объясняется параллельность кривых прироста в весе после 60—90 мин прокаливания.

Только в самом начале опыта, когда реакция протекает в непосредственной близости к поверхности образца, можно предполагать, что влияние внутренней диффузии практически отсутствует и сульфатизация протекает приблизительно по законам кинетики.

Увеличение скорости сульфатизации с повышением концентрации  $SO_2$  и температуры, наблюдаемые в начальный период опыта (рис. 5—6 и 5—7) и результаты опытов Б. К. Торпана подтверждают, что при условиях, где приток газов не лимитирует скорости реакции, реакция сульфатизации золы протекает согласно законам кинетики,

Содержание сульфатной SO<sub>3</sub> в пробах

№ опыта	№ пробы	Прирост в весе по разнице $\Delta G$ , %	Действительный прирост в весе $\Delta G'$ , %	Содержание сульфатной SO <sub>3</sub> %		
				В исходной пробе SO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	После опыта SO <sub>3</sub>	Вычисленное по уравнению (5—1)
1	01	5,3	5,5	4,1	10,1	9,1
2	01	17,6	18,0	4,1	17,3	18,7
3	01	25,8	27,0	4,1	24,5	24,7
5	01	32,7	34,0	4,1	28,2	28,7
9	02	26,0	27,0	4,8	25,3	25,4
11	03	28,0	29,2	4,5	26,3	26,3
13	04	14,0	15,1	15,8	26,9	27,1
17	05	0,1	1,3	0,3	1,7	1,6

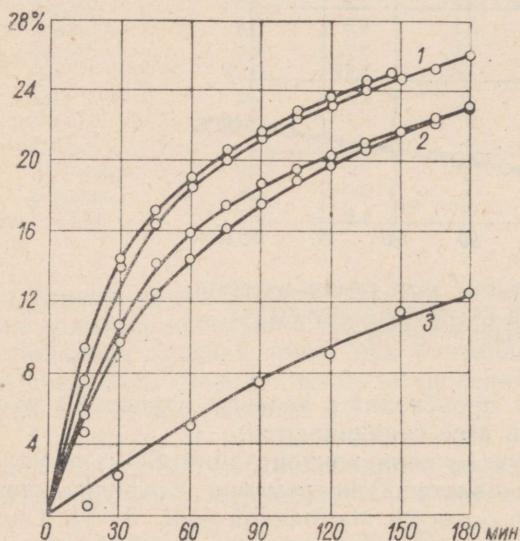


Рис. 5—7. Прирост в весе золы сланца-кукерсита (проба № 01) при 700—720°С и различных концентрациях SO<sub>2</sub>.

1 — SO<sub>2</sub>/воздух = 1/2—1/3,1; 2 — то же, 1/3,4—1/14,7; 3 — то же, 1/49.

р) Сульфатизация различных зол, характеристика которых приведена в табл. 5—6, показана на рис. 5—8 по 5—10. Опыты были проведены при температуре 700—735°С. Из этих рисунков видно, что скорости сульфатизации зол пылевидного сжигания сланца-кукерсита (пробы № 01 и 02), гдовского сланца (№ 03) и кашпирского сланца

выражаемой уравнением:

$$\frac{dSO_3}{dt} = k_1 r_{SO_2} \sqrt{r_{O_2}} e^{-E_1/RT} - k_2 e^{-E_2/RT}, \quad (5-2)$$

где SO<sub>3</sub> — содержание сульфатной SO<sub>3</sub> в золе,

$\tau$  — время,

$r_{SO_2}$  и  $r_{O_2}$  — объемные содержания SO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> в газе,

$E_1$  и  $E_2$  — энергия активации прямой и обратной реакций,

$T$  — температура процесса.

Отсюда следует, что реакция сульфатизации летучей золы имеет верхний температурный предел, зависящий от концентрации SO<sub>2</sub> и кислорода в газах и не имеет нижнего предела. При снижении температуры происходит лишь резкое падение скорости реакции по экспоненциальному закону.

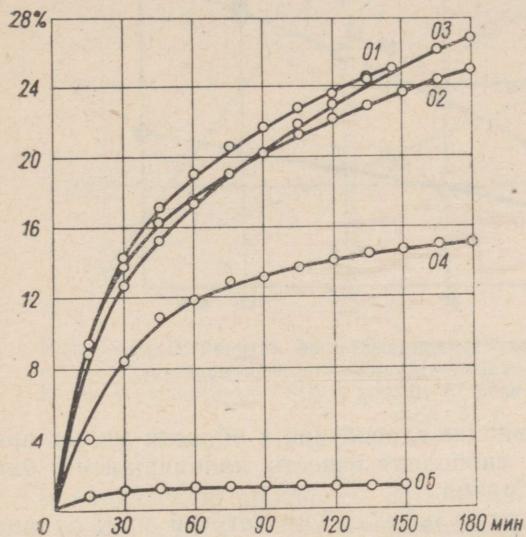


Рис. 5—8. Прирост в весе различных проб летучей золы при температурах 700—730°С и  $\text{SO}_2/\text{воздух} = 1/3$ . Обозначения проб см. табл. 5—6.

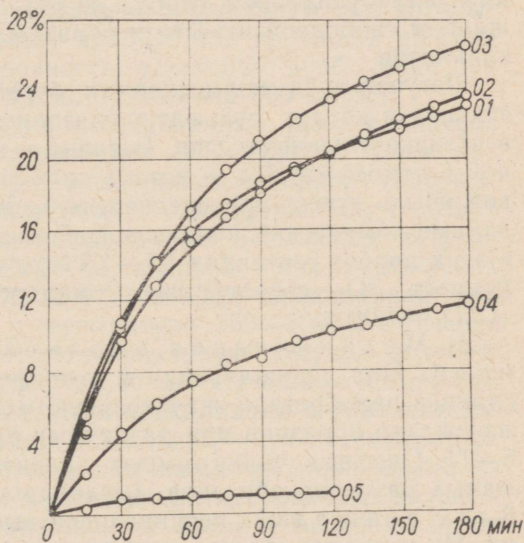


Рис. 5—9. Прирост в весе различных проб летучей золы при температурах 700—730°С и  $\text{SO}_2/\text{воздух} = 1/14,7$ . Обозначения проб см. табл. 5—6.

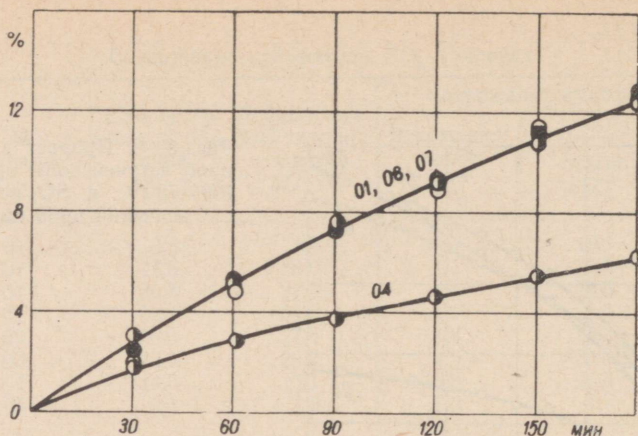


Рис. 5—10. Прирост в весе различных проб летучей золы при 700—730° С и  $\text{SO}_2/\text{воздух} = 1/49$ . Обозначения проб см. табл. 5—6.

ца (№ 06 и 07) практически совпадают, особенно в области малых приростов в весе, когда реагирует свободная известь, находящаяся в ближайшей к поверхности части образца.

Заметно медленнее происходит сульфатизация летучей золы сланца-кукерсита, полученной при сжигании сланца в циклонной топке с жидким шлакоудалением (проба № 04). Это объясняется меньшим содержанием свободной извести и образованием  $\text{CaSO}_4$  за счет превращения силикатов.

Летучая зола подмосковных бурых углей (проба № 05), не образующая в котлах сульфатно-связанных отложений, реагирует с газами в незначительной степени. Разница в весах первоначальной и прокаленной в атмосфере  $\text{SO}_2 + \text{воздух}$  проб составляет лишь 0,0—0,1%. Учитывая убыль в весе при предварительном прокаливании без  $\text{SO}_2$ , а также данные химических анализов, действительный прирост сульфатной  $\text{SO}_3$  в этих пробах составлял 1,1—1,3% от первоначального веса. Указанный прирост  $\text{SO}_3$  согласуется с малым содержанием извести в золе ( $\text{CaO} = 1,0\%$ ).

д) Механическая прочность сульфатизированных проб. При прокаливании в атмосфере  $\text{SO}_2 + \text{воздух}$  все пробы золы сланцев приобретали значительную механическую прочность. Прочность на сжатие образцов при различных приростах в весе показано на рис. 5—11. Опытные точки имеют значительный разброс, очевидно из-за малых размеров образцов (цилиндрики диаметром 8 мм, высотой ок. 8 мм), а также из-за неодинаковой высоты и первоначальной плотности их. Но несмотря на это, видно, что с возрастанием прироста в весе механическая прочность образцов возрастает примерно линейно.

Образцы из золы подмосковных бурых углей приобретали очень низ-

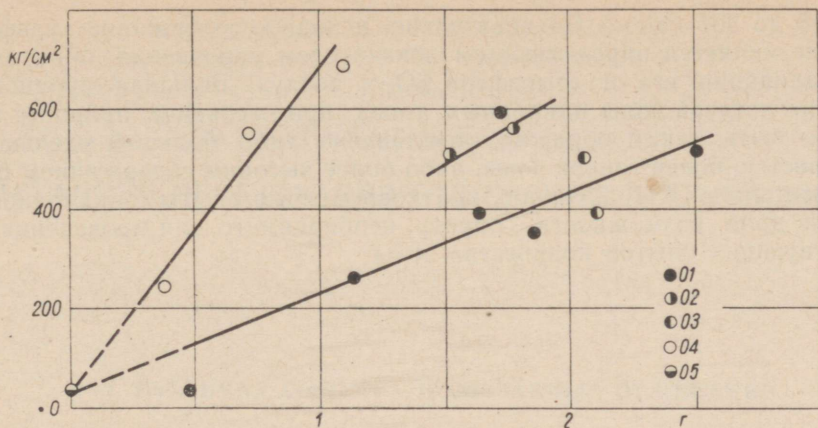


Рис. 5—11. Прочность на сжатие сульфатизированных проб летучей золы в  $\text{кг/см}^2$  в зависимости от прироста в весе образцов (в г) при прокаливании в атмосфере  $\text{SO}_2 + \text{воздух}$ . Обозначения проб те же, что в табл. 5—6.

кую механическую прочность, 34—40  $\text{кг/см}^2$ , что указывает на отсутствие склонности к образованию связанных отложений летучей золы.

Наиболее прочными оказались пробы летучей золы сланца-кукерсита из циклонной топки с жидким шлакоудалением (проба № 04), которые при малом приросте в весе (5,7—14%) приобретали прочность на сжатие 240—690  $\text{кг/см}^2$ , тогда как прочность остальных проб даже при большем увеличении в весе (до 30%) не превышала 600  $\text{кг/см}^2$ .

Проба № 04 отличается от других исследованных проб сланцевой золы значительным исходным содержанием  $\text{SO}_3$  (15,8%, тогда как в других — от 4,1 до 5,4%). Для проверки влияния исходного содержания  $\text{SO}_3$  в золе на прочность прокаленных в атмосфере  $\text{SO}_2 + \text{воздух}$  образцов использовалась сульфатизированная до насыщения летучая зола (зола сланца-кукерсита, проба № 01, и проба золы кашпирских сланцев из электрофильтров, проба № 07, которую прокаливали при отношении  $\text{SO}_2/\text{воздух} = 1/3 - 1/5$  и температуре 750—800° С в течение 31 часа до постоянного веса). Сульфатизированную летучую золу измельчали в ступке до размеров частиц  $\leq 100 \text{ мк}$ , что близко к тонкости летучей золы, спрессовывали в образцы и прокаливали в горизонтальной трубчатой печи при отношении  $\text{SO}_2/\text{воздух} = 1/5$  и температуре 710° С в течение 3-х часов совместно с обычными изготовленными из пробы № 01 образцами. Изменения в весе сульфатизированных до насыщения проб при последующем прокаливании были: у пробы № 01 от +1,5 до -1,2% и у пробы № 07 от -2,8 до -3,4%, а прочность на сжатие — всего лишь 32—40  $\text{кг/см}^2$ . Прирост в весе и прочность прокаленных совместно с ними обычных образцов были от 11,4 до 18,6% и

от 218 до 307 кг/см<sup>2</sup>. Следовательно, исходное содержание сульфатной SO<sub>3</sub> не является определяющим показателем упрочнения образца при прокаливании его в атмосфере SO<sub>2</sub> + воздух. Большая прочность на сжатие летучей золы циклонных топок при меньшем приросте в весе может быть, таким образом, обусловлено либо большей удельной поверхностью более тонкой золы, либо более высоким содержанием щелочных металлов. К сожалению, кратковременные опыты с циклонной топкой не дали возможности собрать необходимого для проведения соответствующих опытов количества золы.

## МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ

### 6—1. РАЗЛИЧИЯ СЫПУЧИХ И СВЯЗАННЫХ ОТЛОЖЕНИИ

Загрязнение поверхностей нагрева паровых котлов летучей золой имеет много разновидностей. Исключая из рассмотрения процессы шлакования, связанные с плавлением золы и образованием на поверхностях нагрева стекловидных пленок, газовая сторона которых может быть жидкой и текучей, различают обычно два основных вида отложений летучей золы в конвективных газоходах: сыпучие и связанные плотные отложения [Л. 90]. Следует, однако, отметить, что распространенный термин «плотные отложения» является слишком узким понятием для охватывания всего комплекса отложений, противопоставляемых сыпучим отложениям. Кроме сыпучих отложений имеются связанные отложения с весьма различной механической прочностью: начиная с очень слабо связанных агломератов и кончая механически очень прочными монолитными отложениями с прочностью (на сжатие) до  $200 \text{ кг/см}^2$  и даже значительно выше этого (см. гл. 4 и 5). Более подходящим термином для всего диапазона таких отложений является понятие «связанные отложения».

#### а) Сыпучие отложения

Процесс образования сыпучих отложений, скорость их образования, их термическое сопротивление и влияние на аэродинамику трубных пучков исследовали Н. Г. Залогин [Л. 91], Н. В. Кузнецов и А. З. Щербаков [Л. 92, 90]. Прилипание частиц к поверхности вызвано силами притяжения из-за наличия ненасыщенных силовых полей поверхностных атомов твердых тел. Сфера действия этих сил очень ограничена, поэтому они проявляются лишь в точках контакта или в непосредственной близости от них. С увеличением размеров и массы тел эти силы, которые зависят от кривизны соприкасающихся поверхностей, оказываются меньше сил инерции и тяжести и не могут удержать такие частицы на поверхности.

Сыпучие отложения образуются, в основном, на тыльной (кормовой)

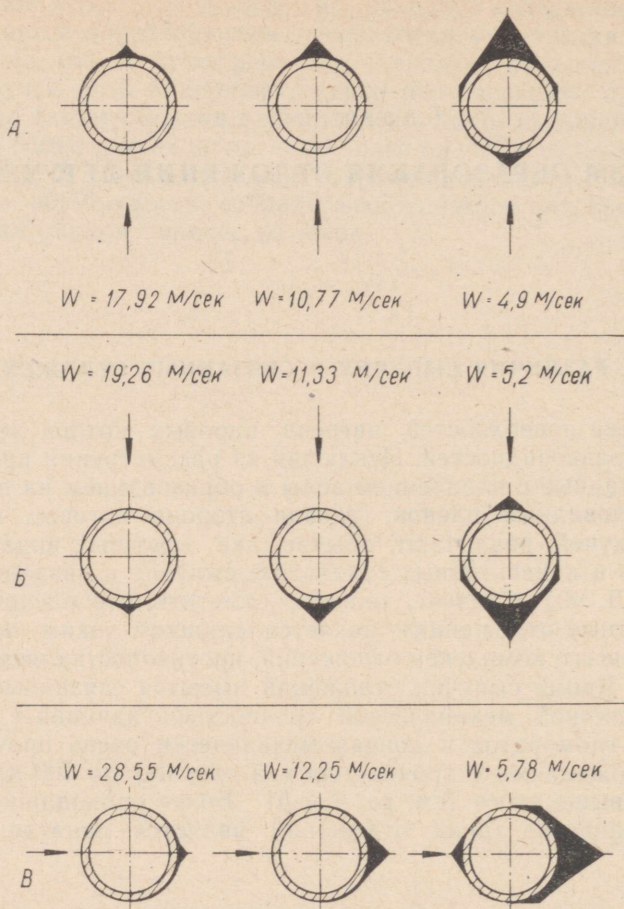


Рис. 6—1. Загрязнение труб сыпучими отложениями при шахматном расположении в пучке [Л. 92].  
 А — восходящий поток; Б — нисходящий поток; В — горизонтальный поток.

стороне трубы в виде клина, который заполняет вихревую зону газового потока за трубой и придает трубе более обтекаемую форму. На фронтальной (лобовой) стороне трубы сыпучие отложения образуются только при малых скоростях потока (рис. 6—1) или при наличии очень тонкой летучей золы. Объясняется это тем, что оседание тонкой золы сопровождается разрушением осевшего слоя более крупными частицами. Между этими процессами по истечению некоторого времени (10—15 ч) после пуска котла наступает динамическое равновесие.

В первое время, когда тыльные отложения незначительны, они не доступны для ударов крупных частиц, которые движутся в направлении основного потока, сбегаящего с трубы. Вихревые струи, поступающие в вихревую тыльную область, подхватывают лишь более мелкие частицы, склонные следовать за струей при крутом ее повороте. Таким образом, около тыльной части трубы имеется зона, в которой держатся преимущественно тонкие фракции золы, участвующие в вихревом движении и склонные к налипанию. По мере роста отложений наружная поверхность их передвигается к границам вихревой зоны и делается более доступной для ударов крупных частиц. По этой причине рост отложений замедляется, а спустя некоторое время — совсем прекращается. Этим же объясняется и форма тыльных отложений.

Фронтальная часть трубы с самого начала подвержена ударам крупных частиц, поэтому на ней отложения появляются лишь при малых скоростях или при отсутствии крупных частиц в летучей золе. В этом случае также создаются менее благоприятные условия для разрушающего действия крупных частиц в начальный период и более благоприятные в последующем. Причиной этого является зависимость разрушающего действия летящих частиц золы от угла атаки по отношению к поверхности. Наибольший износ сыпучего отложения получается при косом ударе под углом  $30-45^\circ$ , в связи с чем отложение принимает форму треугольной призмы. На боковых участках трубы, там, где с самого начала поверхность располагается под косым углом по отношению к потоку, зола не оседает даже при очень малых скоростях газа.

Так как сыпучие отложения придают трубам обтекаемую форму, они не увеличивают аэродинамического сопротивления газоходов. Опыты ВТИ показывают, что при малых скоростях газов наблюдается даже уменьшение сопротивления трубных пучков [Л. 90].

Сыпучие отложения значительно уменьшают интенсивность теплопередачи, однако они легко удаляются обдувкой поверхности нагрева или другими способами очистки (вибрация, встряхивание, дробевая очистка).

### б) Связанные отложения

Более сложным является механизм образования связанных отложений. В отличие от сыпучих они образуются в первую очередь на фронтальной стороне труб и растут против потока газа. Их рост обыкновенно не заканчивается при достижении определенных габаритов, как это имеет место в случае сыпучих отложений. Можно даже наблюдать, что с увеличением размеров связанных отложений увеличивается скорость их роста. Такое загрязнение приводит к быстрому и прогрессирующему увеличению сопротивления пучков труб, что часто заканчивается забиванием газохода и выходом котла в текущий ремонт.

Основные различия сыпучих и связанных отложений представлены в табл. 6—1.

## Внешние различия типичных сыпучих и связанных отложений

	Сыпучие отложения	Связанные отложения
1. Расположение на трубе в поперечном потоке газа	В основном на тыльной части трубы	В основном на фронтальной части трубы
2. Характер роста	Растут до наступления динамического равновесия между процессами оседания тонкой золы и разрушения осевшего слоя крупными частицами	Склонные к неограниченному росту
3. Аэродинамическое сопротивление	Не увеличивают сопротивление трубных пучков	Увеличивают сопротивление трубных пучков
4. Влияние скорости газа	Увеличение скорости приводит к уменьшению габаритов отложений	Увеличение скорости способствует загрязнению
5. Механическая прочность	Отложения сыпучие, механическая прочность не поддается определению	Имеют разную механическую прочность (прочность на сжатие до 200 кг/см <sup>2</sup> и выше)

Образование связанных (плотных) отложений объясняется обычно происхождением в слое осевшей золы вторичных физико-химических процессов, повышающих прочность образовавшихся отложений и приводящих к их неограниченному росту [Л. 90]. Следует, однако, отметить, что связанные отложения образуются в первую очередь на фронтальной части труб при высоких скоростях газа, т. е. при условиях, когда сыпучие отложения на фронтальной части труб не появляются. Это показывает, что основное значение имеют не вторичные процессы, происходящие в уже осевшем слое, а наличие в потоке активных реакционноспособных частиц золы, способных быстро реагировать с поверхностью трубы или отложения в момент соприкосновения. Отсюда следует, что процесс образования связанного отложения является результатом одновременного действия механических и химических факторов. Главными из этих факторов являются следующие.

1) Скорость химической реакции, зависящая от температуры и от парциальных давлений реагирующих газов. При этом повышение скорости реакции способствует объединению частиц золы и, тем самым, образованию связанного отложения.

2) Скорость движения газового потока, определяющая процесс осаждения летучей золы.

В исследованиях по плотным отложениям рассматриваются обычно химические факторы, а механическим не уделяется должного внимания. В исследованиях по осаждению летучей золы, наоборот, ограничиваются механическими и аэродинамическими условиями. Попытка рассмотреть механизм образования связанных отложений комплексно, с учетом как химических, так и механических факторов, была сделана И. Р. Микком и И. П. Эпиком [Л. 93, 94].

## 6—2. ОБРАЗОВАНИЕ ОТЛОЖЕНИЙ В ОПЫТНОМ КАНАЛЕ НА КОТЛЕ С ПЫЛЕВИДНЫМ СЖИГАНИЕМ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

К началу этих исследований отсутствовали достаточные данные и теоретические основы, которые позволяли бы построить специальную установку для комплексного исследования процессов образования связанных отложений. Поэтому было решено провести опыты на канале, шунтирующем газоходы котла, в надежде получения сульфатно-связанных отложений при различных скоростях и температурах газа. Такой канал был построен на котле «Райли-Стокер» с шахтно-мельничной топкой. Он соединял газоход пароперегревателя с газоходом перед дымососом (рис. 6—2) и представлял из себя трубу диаметром 380 мм из листовой стали, внутри торкретированную слоем огнеупорной изоляционной массы

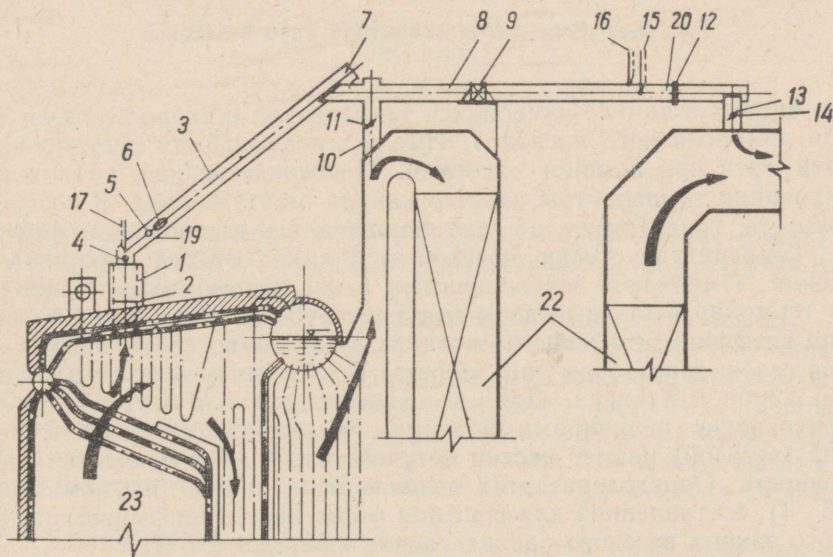


Рис. 6—2. Схема канала для наращивания отложений.

1 — приёмная шахта; 2 — задвижка; 3 — труба диаметром 380 мм; 4, 5, 6 и 7 — места для установки опытных труб; 8 — место для установки продольно оmyваемой трубы.

толщиной 40 мм, а снаружи изолированную. В канале были предусмотрены места для установки исследуемых элементов поверхностей нагрева — охлаждаемых сжатым воздухом одиночных труб (рис. 6—3) с наружным диаметром 32, 38 и 57 мм. Кроме того, там же были установлены охлаждаемые парные трубы с наружным диаметром 38 мм и с относительным шагом  $s/d = 1,5, 2$  и  $2,5$  и продольно омываемая неохлаждаемая труба с наружным диаметром 38 мм.

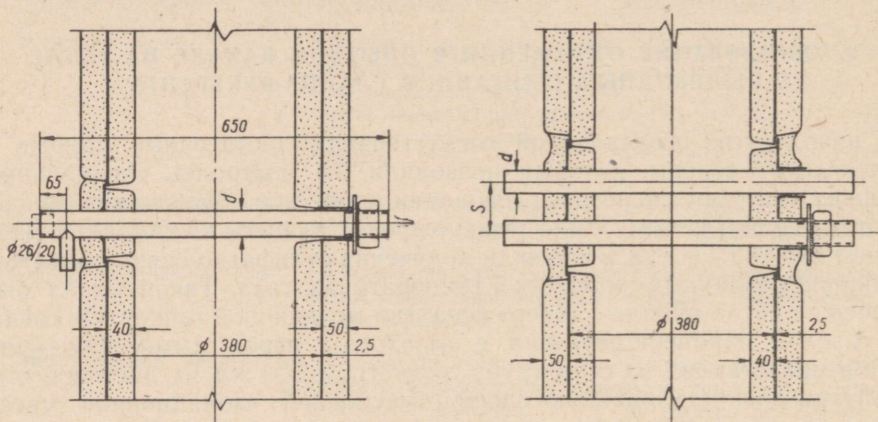


Рис. 6—3. Расположение опытных труб в канале.

При опытах в канале измерялись температура и скорость газов (при помощи лемнискатного насадка). Имелась возможность регулирования скорости газа при помощи заслонки. Непосредственная возможность регулирования температуры газов в канале отсутствовала, а косвенная возможность воздействия на неё заключалась в изменении нагрузки котла. Температура стенки опытной трубы, на которой наращивались отложения, замерялась зачеканенными в нее термопарами. Свободные концы термопар были выведены изнутри труб. Анализ газов для определения коэффициента избытка воздуха в канале во время опытов проводился газоанализатором типа «Орса». Пробы летучей золы из канала брались трубкой Альнера. Данные ситового анализа летучей золы характеризовались величинами  $\delta_g$  и  $lg \sigma$ , обозначающие соответственно средний (весовой) размер частиц летучей золы в мк и показатель полидисперсности. Определение этих величин проводилось по номограмме (рис. 6—4), составленной для решения формулы логарифмического нормального закона весового распределения фракций [Л. 31]:

$$R(\delta) = \int_{lg y}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-lg^2 y / 2lg^2 \sigma} d \left( \frac{lg y}{lg \sigma} \right), \quad (6-1)$$

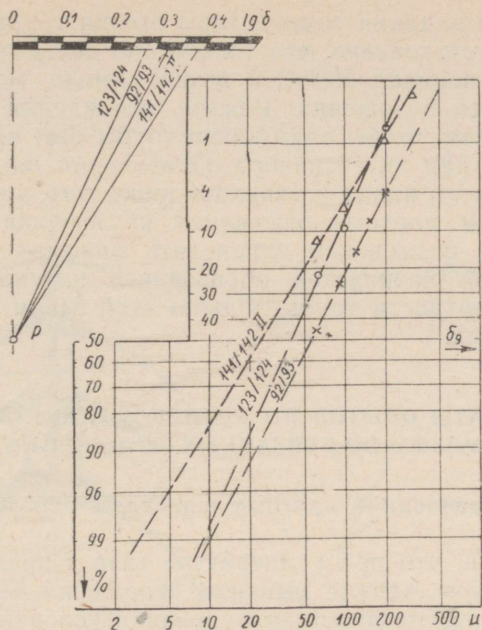


Рис. 6—4. Графики ситового анализа летучей золы.

где

$$y = \frac{\delta}{\delta_g} \quad (6-2)$$

сбозначает относительный размер частиц летучей золы, а  $R(\delta)$  весовую долю этих частиц, размеры которых больше  $\delta$  (т. е. остаток на сите с размером ячеек  $\delta$ ).

На описанной установке были проведены следующие опыты:

1. Определение геометрических и химических характеристик связанных отложений, а также скорости роста отложений. Эти опыты были проведены наращиванием отложений на одиночных трубах. Продолжительность большинства опытов не превышала 24 ч. Во время каждого опыта трубы 3—4 раза вынимались из канала для замера высоты гребнеобразных фронтальных отложений с целью определения скорости их роста.

2. Наблюдение за загрязненным состоянием продольно омываемой трубы, установленной в опытном канале на три периода по 200—500 ч.

3. Визуальное наблюдение за характером загрязнения парных труб, расположенных друг за другом. Длительность опытов этой серии равнялась 25—100 ч.

4. Определение влияния температуры стенки трубы на образование отложения. Было установлено, что только при достаточно высокой температуре стенки (порядка  $500^{\circ}\text{C}$  и выше) имело место образование плотного связанного отложения. Режим охлаждения труб устанавливался таким образом, чтобы один конец трубы был нагрет до температуры, достаточной для интенсивного образования плотных отложений, а температура другого конца оставалась ниже того предельного ее значения, при котором плотные отложения не возникают вовсе. Таким образом оказалось возможным определить минимальную температуру стенки, при которой начинается образование плотного фронтального отложения на поверхности трубы. Опыты этой серии продолжались от 3 до 6 часов каждый.

### 6—3. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФАТНО-СВЯЗАННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

#### а) Образование плотных и рыхлых отложений

Опыты показали, что при температуре газа в пределах  $560\text{—}700^{\circ}\text{C}$  на трубах в опытном канале сыпучие отложения не образовывались. Это согласуется с результатами исследования условий появления сульфатно-связанных отложений в газоходах котлов (гл. 4—6).

На тыльной стороне труб образовывались относительно слабо связанные рыхлые отложения летучей золы. Обдувка вынутых из канала труб сжатым воздухом показала, что необходимая для их разрушения скорость холодного воздуха, при направлении обдувочной струи сбоку, находится в пределах  $50\text{—}100$  м/сек. При такой же обдувке сыпучие отложения разрушаются при скоростях потока воздуха ниже  $10\text{—}15$  м/сек.

На фронтальной стороне образовывались как рыхлые отложения, подобные тыльным отложениям, так и весьма плотные типичные сульфатные отложения с определенной правильной геометрической формой. Типичные отложения этих типов представлены схематически на рис. 6—5.

Рыхлые фронтальные отложения (фиг. 6, рис. 6—5) наблюдались при низких скоростях газа. Максимальная скорость газа, при которой наблюдалось образование такого отложения, была  $11,7$  м/сек. Типичные плотные отложения (фиг. а, рис. 6—5) наблюдались при скорости газа выше  $8$  м/сек. Они состоят из основания 1, центрального тонкого гребня 2 и небольших в начале боковых вершин 3, переходящих при увеличении центрального гребня в боковые гребни меньшей высоты. Наблюдалось также образование тонкого плотного слоя по краям основания рыхлого отложения (1' на рис. 6—5) при скорости газов не ниже  $5,3$  м/сек.

Отсутствие фронтального отложения (плотного и рыхлого) наблюда-

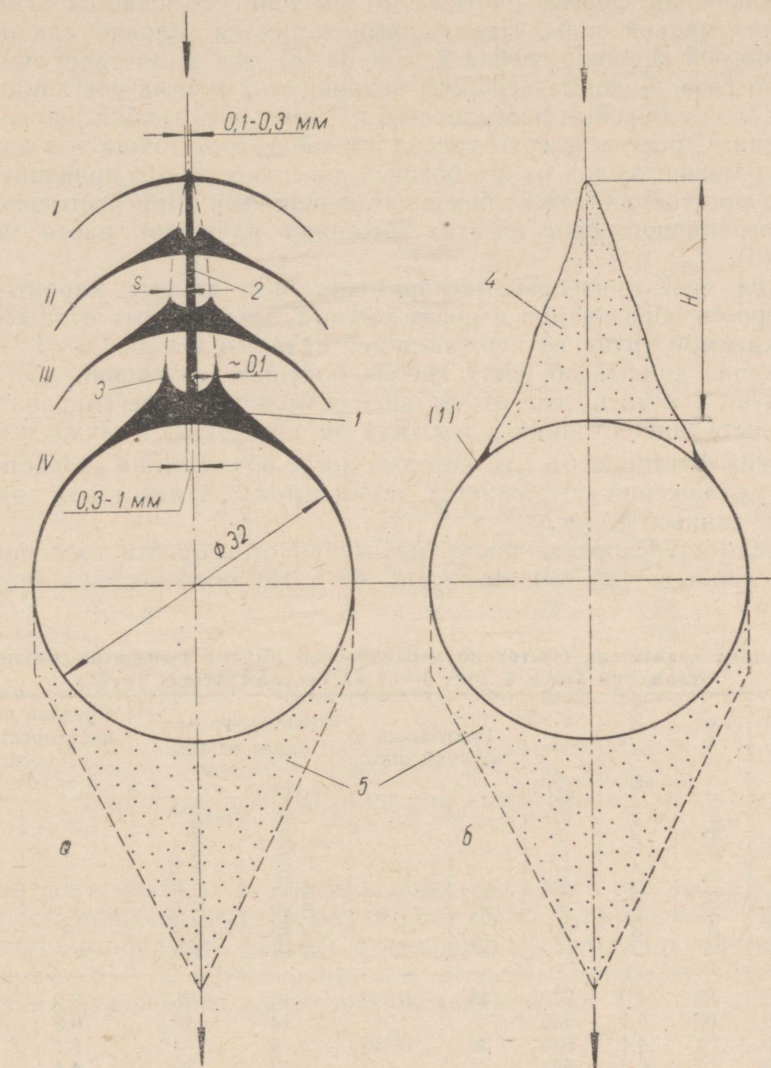


Рис. 6—5. Типичные связанные отложения на трубе.  
а — плотное; б — рыхлое.

1 — основание, 2 — основной гребень и 3 — боковой гребень плотного отложения; 4 — рыхлый гребень; 5 — рыхлое тыльное отложение. I по IV — стадии развития плотного отложения во времени.

лось при скорости газа выше 7,7 м/сек при низкой температуре металла трубы (в основном ниже 500° С).

Своеобразная форма плотных отложений объясняется условиями осаждения мелкой золы. Наилучшими являются условия для осаждения на острой вершине гребня 2 (рис. 6—5), где отсутствует пограничный слой газа. Боковые вершины возникают в местах сбегания пограничного слоя с боковых поверхностей центрального гребня на основание отложения. С ростом высоты гребня увеличивается толщина  $s$  ламинарного пограничного слоя на его боковой поверхности, что приводит к увеличению расстояния между боковыми вершинами. При постоянной толщине пограничного слоя на этих вершинах начинают расти боковые гребни (3).

В табл. 6—2 приведены экспериментальные данные, характеризующие скорость образования и роста рыхлых фронтальных отложений на неохлаждаемой трубе из нержавеющей стали, а в табл. 6—3 — соответствующие данные по росту гребня плотного отложения.

Следует отметить, что отсутствие возможности регулирования во время опыта концентрации и тонкости летучей золы, а также и некоторых других факторов ( $\alpha$ ,  $t_r$ ), которые могут повлиять на скорость образования отложений, отражается, по-видимому, в некотором разбросе опытных данных.

Зависимость скорости роста отложений от скорости газа представлена по данным этих таблиц на рис. 6—6. Из этого рисунка видно, что

Таблица 6—2

Режимные показатели опытов по наращиванию рыхлых сульфатно-связанных отложений (типа б, рис. 6—5) на неохлаждаемых трубах

№ опыта	Продолжительность опыта, $\tau$ , ч	Диаметр трубы, $d$ , мм	Скорость газа, $w$ , м/сек	Температура газа, $t_r$ , °С	Показатели летучей золы		Высота гребня после опыта, $H$ , мм		Средняя по времени скорость роста гребня, $h = H/\tau$ , мм/ч	
					$\delta_g$ , мм	$lg \sigma$	средняя по длине трубы	максимальная локальная	$h_{cp}$	$h_{max}$
1	5,0	38	4,0	670	43	0,446	15	25	3,0	5,0
2	4,9	38	4,1	636	—	—	14	13,5	0,5	2,7
3	3,9	32	4,4	630	30	0,355	2	—	5,1	—
4	3,9	57	6,2	623	—	—	17	35	4,4	9,0
5	4,2	32	7,9	683	32	0,249	25	50	6,0	11,9
6	3,3	57	7,9	683	32	0,249	18	30	5,4	9,7
7	4,5	57	8,9	659	71	0,258	17	32	3,8	7,1
8	4,2	57	10,3	612	33	0,367	7	30	1,7	7,1
9	3,7	32	10,3	612	33	0,367	3	22	0,8	5,9
10	3,5	38	10,4	631	44	0,343	20	44	5,7	12,5
11	3,8	57	11,7	589	22	0,378	~0	6	0,0	1,6

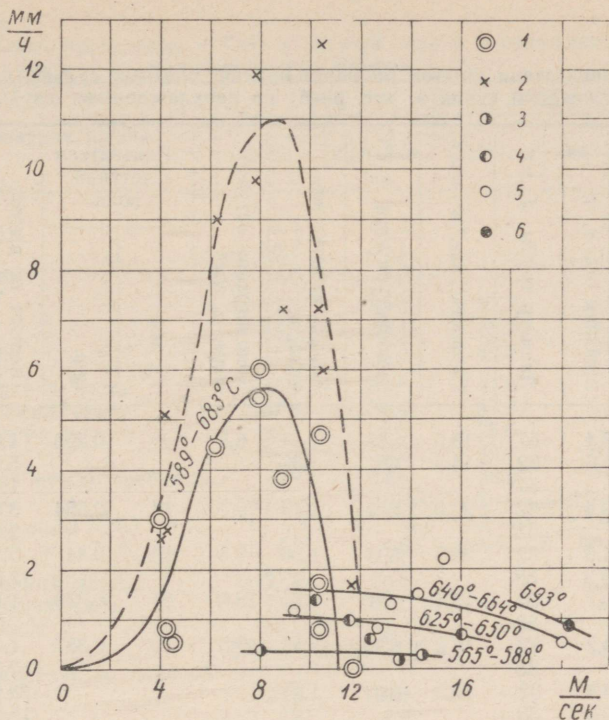


Рис. 6—6. Скорость роста связанного отложения в мм/ч на фронтальной части поперечно омываемой трубы в зависимости от скорости газа.

1 — средняя по длине трубы и 2 — максимальная локальная скорость роста гребня рыхлого отложения (типа б, рис. 6—5); с 3 по 6 — средние скорости роста гребня плотного отложения (типа а, рис. 6—5), соответствующие температурам газа 565—588° С; 625—630° С; 640—664° С и 693° С.

скорость роста рыхлых отложений может во много раз превышать скорость роста плотных отложений. Видно также, что рыхлое отложение не является стабильной формой отложения на фронтальной части трубы: при  $w = 8 - 12$  м/сек происходит резкий переход от образования рыхлого к образованию плотного отложения.

## б) Химический состав отложений и материальный баланс процесса их образования

Химический состав показывает, что при опытах образовались типичные сульфатно-связанные отложения с невысоким содержанием щелочей. Данные химических анализов приведены в табл. 6—4 и 6—5. На

Режимные показатели опытов по наращиванию плотных сульфатно-связанных отложений (типа а, рис. 6—5) на неохлаждаемых трубах

№ опыта	Продолж. опыта, $\Delta\tau$ , ч	Общая продолж. наращивания отл. $\tau$ , ч	Диаметр трубы, $d$ , мм	Скорость газа, $v$ , м/сек	Температура газа, $t$ , °С	Коэфф. избытка воздуха, $\alpha$	Концентрация летучей золы, $\mu$ , г/м <sup>3</sup>	Показатели летучей золы		Прирост по высоте гребня, $\Delta H = H_2 - H_1$ , мм	Средняя скорость роста гребня, $h = \Delta H / \Delta\tau$ , мм/ч	
								$\delta$ , мм	$lg \sigma$		на разных трубах	средн. по трубам
10—3	10,6	23,4	57	13,5	588	1,54	6,8	27	0,296	1,6	0,2	0,2
10—4	2,2	25,6	32	14,3	661	1,39				5,0	2,3	
			57							1,4	0,6	1,5
11—2	5,4	9,4	32	20,0	664	1,43	9,7	14	0,554	3,0	0,6	
			38							2,0	0,4	0,5
11—4	11,0	24,0	32	20,3	693	1,50	9,3	20	0,44	5,5	0,5	
	10,3	23,3	38							12,0	1,2	0,8
12—2	5,2	10,7	32	14,4	581	1,65	12,6	21	0,378	1,5	0,3	
			38							2,0	0,4	0,3
12—3	2,5	13,2	32	16,0	630	1,58	10,5	19	0,387	1,0	0,4	
			38							2,5	1,0	0,7
12—4	10,2	23,4	32	15,3	640	1,50				28,0	2,7	
	9,1	22,3	38							15,0	1,6	2,2
13—3	3,3	16,2	38	9,3	644	1,58	12,7	28	0,314	4,0	1,2	1,2
13—4	9,7	25,9	32	8,0	565	1,38				1,5	0,2	
			38							6,0	0,6	0,4
13—5	1,5	27,4	32	10,1	625	1,49				1,5	1,0	
	2,7	28,6	38							3,0	1,8	1,4
14—1	5,2	5,2	38	12,4	625	1,37	14,1	30	0,369	3,0	0,6	0,6
14—2	5,2	10,7	32	12,6	652	1,43				5,0	1,0	
			38							3,0	0,6	0,8
14—3	2,4	12,8	32	11,5	628	1,47				1,0	0,4	
			38							4,0	1,7	1,0
14—4	10,2	23,0	32	13,2	648	1,41				8,0	0,8	
	11,1	23,9	38							20,0	1,8	1,3
15	—	24,0	38	16,4	614	—	8,0	41	0,328	—	—	—

основе этих данных и скорости прироста гребня можно составить материальные балансы и проверить условия протекания возможных химических реакций.

Как выше показано, образование основного связывающего компонента связанного отложения —  $\text{CaSO}_4$  — может произойти путем соединения извести ( $\text{CaO}$ ) в золе с  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  дымовых газов. Поскольку  $\text{CaSO}_4$  при низких температурах, при которых происходит образование сульфатно-связанных отложений, не обладает липкими свойствами, возможность селективного осаждения  $\text{CaSO}_4$  летучей золы должна от-

Содержание серы и CaO в летучей золе и в отложениях,  
полученных при опытах, в %

№ опыта	Наименование пробы	SO <sub>3</sub>		CaO		Примечание
		общ.	сульфат	общ.	свободн.	
10	Гребень	32,2	31,3	—	—	
	Основание	36,7	36,1	—	—	
	Летучая зола	4,8	4,6	—	—	
11	Гребень	41,5	40,8	37,7	0,2	
	Основание	36,3	35,4	35,9	0,4	
	Летучая зола	4,0	3,3	40,2	9,6	
12	Гребень, верхняя часть	40,3	37,9	41,3	—	
	Гребень, нижняя часть	37,8	36,4	37,3	0,2	рис. 4—12б
	Боковые гребни	29,7	28,6	38,6	—	
	Основание	39,2	39,2	42,1	0,5	рис. 4—12в
	Рыхлая часть между гребнями	15,3	13,6	34,5	—	
	Летучая зола	4,7—5,5	4,6—5,0	37,2—37,5	10,2—11,5	
	Фракции лет. золы < 60 мк	4,7—5,5	4,5—5,1	34,2—35,1	8,1—8,9	
	» » » > 60 мк	4,9	4,6	52,6—58,8	20,8	
	» » » > 60 мк	4,9	4,6	52,6—58,8	20,8	
14	Гребень, верхняя часть	39,4	38,5	—	—	
	» нижняя часть	43,1	39,7	—	—	рис. 4—12а
	Боковые гребни	32,5	32,2	—	—	
	Основание	39,6—41,1	38,8—40,4	—	—	
	Рыхлые отложения на тыльной стороне	20,5	19,8	—	—	
	Летучая зола	4,8	4,6	—	—	
	Фракция лет. золы < 60 мк	5,1	5,0	—	—	рис. 4—10
» » » > 60 мк	4,2	3,9	—	—	рис. 4—11	

Таблица 6—5

Химический состав отложения, летучей золы, шлака и топлива при опыте № 15  
( $w = 16,4$  м/сек,  $t_r = 614^\circ$  С,  $\tau = 24$  ч), в %

Наименование пробы	Потеря при прокалив.	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub> сульфатная
Гребень (плотный)	1,9	13,7	3,2	4,8	35,1	2,0	4,0	35,4
Основание (внешняя часть)	3,0	13,1	3,4	3,5	37,0	2,3	3,5	33,9
Основание (внутренняя, прилегающая к трубе часть)	2,3	7,8	2,9	2,5	39,6	2,4	1,5	41,4
Рыхлое отложение на тыльной части	2,7	31,3	5,4	7,7	29,5	3,7	4,1	15,8
Летучая зола из опытного канала	2,7	29,7	6,0	8,5	41,4	2,5	3,4	6,4
Зола из бункера батарейного циклона	1,7	30,1	5,9	8,9	41,9	3,7	3,4	4,5
Шлак из холодной воронки	4,3	21,0	6,0	4,2	52,7	4,8	1,9	4,5
Топливо (сланец-кукерсит)	54,9	14,3	3,0	3,7	17,5	3,1	2,1	0,2

пасть. Кроме того, возможно, что образование  $\text{CaSO}_4$  происходит за счет селективного осаждения и окисления сульфида кальция ( $\text{CaS}$ ).

Роль селективного осаждения  $\text{CaS}$  в процессе образования отложения может быть проверена на основе скорости прироста в весе гребня, соответствующих химических анализов гребня и золы и концентрации последней в газе. Если образование  $\text{CaSO}_4$  происходит только за счет селективного осаждения и окисления  $\text{CaS}$ , то должно быть удовлетворено следующее уравнение:

$$(\text{SO}_{3\text{общ}} - \text{SO}_{3\text{сульф}})^{л.з} \geq \frac{10^{-3} h \gamma_{\text{отл}}}{3,6 a \omega} \cdot \text{SO}_{3\text{общ}}^{\text{отл}}, \quad (6-3)$$

где  $(\text{SO}_{3\text{общ}} - \text{SO}_{3\text{сульф}})$  — содержание в летучей золе несulfатной серы (в пересчете на  $\text{SO}_3$ ), в %;

- |  |   |
|--|---|
| $\text{SO}_{3\text{общ}}^{\text{отл}}$ | — содержание $\text{SO}_3$ в гребне, в %;   |
| $\omega$                               | — скорость газа, в м/сек;   |
| $\mu$                                  | — концентрация золы в газе, г/м <sup>3</sup> ;  |
| $h$                                    | — скорость роста гребня, в мм/ч;  |
| $\gamma_{\text{отл}}$                  | — объемный вес гребня. При определении в веретенном масле были получены $\gamma_{\text{отл}} = 2450 - 2620$ , в среднем $2500 \text{ кг/м}^3$ ;   |
| $a$                                    | — доля сульфидной серы $\text{CaS}$ от суммарной сульфидной серы ( $\text{CaS}$ и $\text{FeS}_2$ ) золы. По анализам Э. Ю. Пиксарва [Л. 58] $a = 0,13 - 0,41$ , в более мелких фракциях ( $< 38 \text{ мк}$ ) $a = 0,185$ . |

Соответствующий расчет по уравнению (6—3) приведен в табл. 6—6. Из табл. видно, что содержание несulfатной серы в летучей золе далеко недостаточно для обеспечения роста отложений.

Аналогично можно составить баланс для проверки достаточности содержания  $\text{SO}_2$  в дымовых газах для обеспечения сульфатизации  $\text{CaO}$ :

$$\text{SO}_2 \geq \frac{T_{\text{г}}}{273} \frac{64}{80} \frac{\gamma_{\text{отл}}}{\gamma_{\text{SO}_2}} \frac{10^{-6} h}{3,6 \omega} \text{SO}_{3\text{общ}}^{\text{отл}} = 7,1 \cdot 10^{-7} \frac{h}{\omega} T_{\text{г}} \text{SO}_{3\text{общ}}^{\text{отл}}, \quad (6-4)$$

где, кроме отмеченных выше величин,

$T_{\text{г}}$  — температура газов, в °К;

$\gamma_{\text{SO}_2}$  — удельный вес  $\text{SO}_2$  в кг/м<sup>3</sup>;

$\text{SO}_2$  — содержание  $\text{SO}_2$  в дымовых газах, в %.

Результаты расчета по уравнению (6—4), представленные в табл. 6—7, показывают, что располагаемое в газах содержание  $\text{SO}_2$  значительно выше минимально требуемого:

$$\text{SO}_2^{\text{располог}} = 0,01 - 0,1 \gg \text{SO}_2^{\text{треб}} = 0,001 - 0,004.$$

Отсюда следует, что по условиям притока  $\text{SO}_2$  и кислорода процесс

Таблица 6—6

Расчет возможности образования сульфатно-связанного отложения по уравнению (6—3)  
( $\omega$ ,  $\mu$ ,  $h$  — по табл. 6—3, содержания  $\text{SO}_3$  по табл. 6—4).

№ опыта	Фактическое содержание несulfатной $\text{SO}_3$ в летучей золе, в %	Знак	Требуемое по условиям роста отложений содержание несulfатной $\text{SO}_3$ в летучей золе, в %
	$\text{SO}_3^{\text{общ}}$ — $\text{SO}_3^{\text{сульф}}$		$\frac{10^{-3} h \gamma_{\text{отл}}}{3,6 \mu \omega} \cdot \text{SO}_3^{\text{отл}}$
10	0,2	<	1,9
11	0,7	≈	0,65
12	0,1—0,5	<	2,1
14	0,2	<	1,0

Таблица 6—7

Расчет требуемого количества  $\text{SO}_2$  в дымовых газах по уравнению (6—4)  
( $t_r$ ,  $\omega$ ,  $h$  — по табл. 6—3,  $\text{SO}_3^{\text{отл}}$  — по табл. 6—4)

№ опыта	Располагаемое в дымовых газах содержание $\text{SO}_2$ , в % (см. гл. 3—6)	Знак	Требуемое для сульфатизации содержание $\text{SO}_2$ в дымовых газах, в %
			$7,1 \cdot 10^{-7} T_r \frac{h}{\omega} \cdot \text{SO}_3^{\text{отл}}$
10		>	0,0022
11		>	0,0011
12	0,01 — 0,1	>	0,0038
14		>	0,0025

сульфатизации извести в отложениях протекает в кинетической области реакции. Это видно также из рис. 6—6: более высоким температурам соответствуют более высокие скорости роста гребня плотных отложений.

### в) Влияние пограничного слоя на скорость роста отложения

Из рис. 6—5 видно, что боковые участки фронтальной части трубы, где имеется пограничный слой с постепенно увеличивающейся к экватору трубы толщиной, загрязняются в первом приближении обратно-пропорционально толщине этого слоя. Около экватора, где происходит отрыв струи от поверхности, начинается образование тыльного отложения. Наиболее высокую скорость роста имеет центральный лобовой гребень связанного отложения, на острой вершине которого отсутствует пограничный слой газов.

Как уже отмечалось выше (гл. 6—3), своеобразная форма плотного

отложения (образование центрального и боковых гребней) объясняется образованием ламинарного пограничного слоя газов по бокам центрального гребня. При этом по расстоянию между боковыми вершинами (3, рис. 6—5) можно судить о толщине пограничного слоя на уровне вершин.

Гребень плотного отложения представляет из себя плоскую стенку, омываемую жидкостью (газами). Толщина ламинарного пограничного слоя, образующегося у стенки, зависит от расстояния  $x$  от переднего края и равна

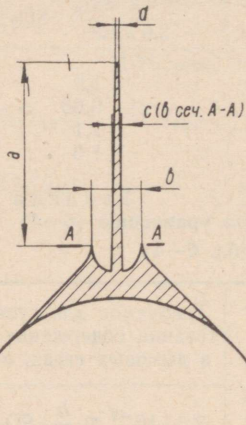


Рис. 6—7. Схема измерений плотного отложения.

$$s_x = 5,83 \sqrt{\frac{x\nu}{w}} \text{ м,} \quad (6-5)$$

где  $\nu$  — кинематическая вязкость газа, в  $\text{м}^2/\text{сек}$ ;

$w$  — скорость течения газа вне пограничного слоя [Л. 95].

Результаты расчета по формуле (6—5) при значении  $x = a$  (рис. 6—7) хорошо согласуются с данными измерений всех исследованных плотных отложений (см. табл. 6—8).

Соотношение толщины гребня к его высоте  $c/2a$ , является соотношением скоростей роста гребня в ширину и в высоту. Так как рост в ширину происходит при продольном омывании стенки, а рост в высоту — при поперечном обтекании края стенки, где отсутствует пограничный слой газа, то величина  $c/2a$  представляет большой интерес для оценки эффективности работы продольно омываемой поверхности в условиях образования связанных отложений.

В табл. 6—8 приведены данные геометрических измерений плотных отложений, а на рис. 6—8 — построенная на основе этих данных зависимость вышеуказанного соотношения скоростей роста отложений от средней вдоль гребня толщины ламинарного пограничного слоя:

$$\frac{h_{\text{прод}}}{h_{\text{поп}}} = \frac{c}{2a} = f(s_{\text{ср}}), \quad (6-6)$$

где средняя толщина ламинарного слоя:

$$s_{\text{ср.}} = \frac{1}{a} \int_0^a s_x dx = \frac{2}{3} s_a = 3,88 \sqrt{\frac{a\nu}{w}}. \quad (6-7)$$

Из рис. 6—8 видно, что скорость загрязнения продольно омываемой

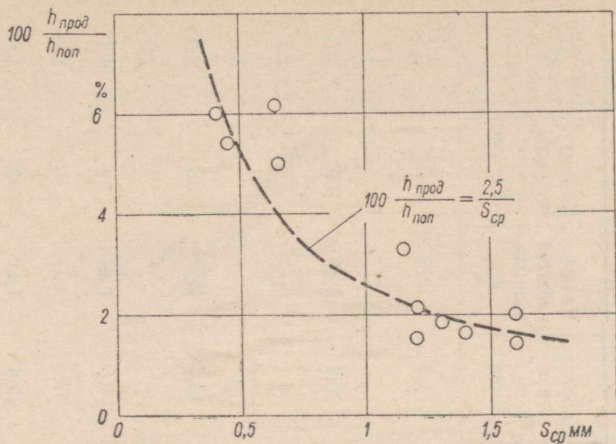


Рис. 6—8. Экспериментальная зависимость соотношения скоростей роста отложений при продольном и поперечном омываниях ( $h_{\text{прод}}/h_{\text{поп}} = \frac{c}{2a}$ ), в зависимости от средней толщины ламинарного слоя газа вдоль продольно оmyваемой стенки ( $s_{\text{ср}}$ ).

поверхности при  $s_{\text{ср}} = 0,5—1,5$  мм составляет лишь от 6% (при  $s_{\text{ср}} = 0,5$  мм) до 1,5% (при  $s_{\text{ср}} = 1,5$  мм) от скорости загрязнения поперечно оmyваемого ребра без пограничного слоя, при прочих равных условиях (скорость и температура газа, концентрация, состав и тонкость летучей золы). Следует отметить, что у стенки продольно оmyваемой трубы всегда образуется ламинарный пограничный слой, а на лобовой образующей поперечно оmyваемой трубы отсутствует ламинарный слой газа. Отсюда следует, что продольно оmyваемая труба должна загрязняться связанными отложениями в значительно меньшей степени, чем поперечно оmyваемая труба. Резкое падение скорости загрязнения с увеличением толщины пограничного слоя позволяет предположить, что длинная труба с более толстым ламинарным слоем загрязняется в еще более медленном темпе.

Для наблюдения за загрязнением продольно оmyваемой трубы в опытный канал была установлена неохлаждаемая труба диаметром 38 мм и длиной около 5 м согласно (рис. 6—9). Осмотр трубы после опытов продолжительностью по 200—500 ч при скорости газов в пределах 5—15 м/сек и температуре в пределах 600—680° С подтвердил, что действительно крупных отложений на продольно оmyваемой части трубы не было. Наблюдались только мелкие плотные отложения высотой 2—4 мм, которые размещались на поверхности трубы подобно ма-

Таблица 6—8

Размеры плотных отложений и данные для расчета толщины ламинарного пограничного слоя

№ опыта	Средние размеры отложения по схеме рис. 6—7, в мм				$\frac{c}{2a}$	Толщина пограничного слоя по размерам отложения, в мм		Температура газа, $t_r$ , °C	Скорость газа, $w$ , м/сек	Кэфф. избытка воздуха, $\alpha$	Кинемат. вязкость, $\nu$ , $10^6 \text{ м}^2/\text{сек}$	Толщина пограничного слоя по ф-ле (6—5), $s_x = a$ , мм
	$a$ $\pm 0,5 \text{ мм}$	$b$	$c$	$d$		$s_a = \frac{b-c}{2}$	$s_{cp} = \frac{b-c}{3}$					
10	19	4,8	0,7	0,1	0,018	2,0	1,3	588	14,0	1,45	90	2,1
	12	4,0	0,5	0,1	0,021	1,8	1,2					1,5
11	6,5	2,1	0,7	0,3	0,054	0,7	0,45	679	20,4	1,43	106	1,0
	9	2,8	0,9	0,3	0,050	1,0	0,65					1,2
	18	4,6	1,2	0,2	0,033	1,7	1,15					1,7
12	20,5	5,5	0,8	0,1	0,020	2,4	1,6	636	15,5	1,53	58	2,0
	16,5	5,25	0,45	0,1	0,014	2,4	1,6					1,9
13	5	1,7	0,6	0,1	0,060	0,6	0,4	598	9,0	1,49	92	1,1
	11	3,2	1,3	0,2	0,062	1,0	0,65					(1,8)
14	13,5	4,0	0,4		0,015	1,8	1,2	642	12,4	1,41	99	1,9
	11	4,65	0,35	0,25	0,016	2,2	1,4					2,1

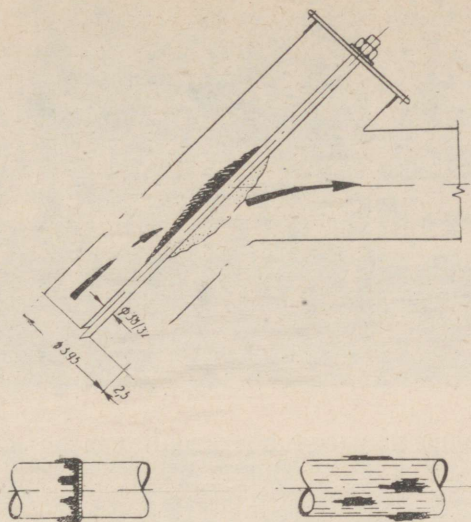


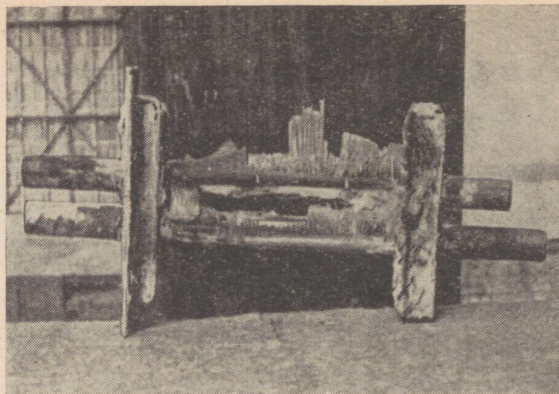
Рис. 6—9. Схема загрязнения продольно и косо оmyваемой трубы плотными отложениями.

леньким островкам, длиной 10—20 мм. Возможно, что с течением времени загрязнение увеличивалось бы, но скорость этого процесса была около 100 раз меньше, чем при поперечном токе. Несколько более интенсивное загрязнение откладывалось на выступающих стыковых сварных швах, где ламинарный режим был, по-видимому, нарушен.

### г) Загрязнение двух последовательно расположенных труб в поперечном потоке газа

На рис. 6—10 показано загрязнение двух последовательно расположенных опытных труб в поперечном потоке газа. На фронтальной (лобовой) стороне передней трубы (на рисунках верхняя труба) плотные отложения развиваются аналогично одиночной трубе. Задняя труба начинает покрываться плотными отложениями по бокам фронтальной стороны трубы (фото *a*, рис. 6—10). Между гребнями плотных отложений задней трубы и на тыльной стороне передней трубы осаждается рыхлая зола. Таким образом пространство между трубами в течение некоторого времени полностью забивается связанной летучей золой (фото *б*, рис. 6—10). Межтрубное рыхлое заполнение, имея каркас из гребней плотных отложений, обладает большой механической прочностью и обычно не удаляется обдувкой.

а



б

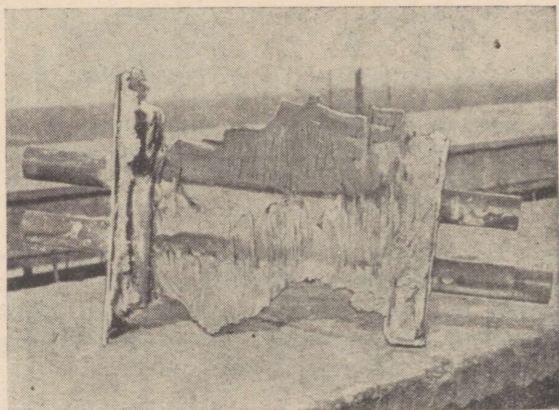


Рис. 6—10. Загрязнение двух последовательно расположенных неохлаждаемых труб в поперечном потоке газа.

а — продолжительность опыта 25 ч, средняя температура  $640^{\circ}\text{C}$ , скорость газа 16 м/сек,  $s/d = 1,5$ ; б — продолжительность опыта 100 ч, средняя температура  $660^{\circ}\text{C}$ , скорость газа 20 м/сек,  $s/d = 2$ .

#### д) Влияние температуры стенки трубы на образование плотного отложения

Результаты исследования влияния температуры стенки трубы на образование плотного отложения, проведенного согласно описанной в разд. 2 данной главы методике, были использованы И. Р. Микком [Л. 93] для составления эмпирического уравнения для определения крити-

ческого значения температуры стенки  $t_{\text{возн.}}$ , при достижении которой начинается появление следов основания плотного отложения (1 и 1' на рис. 6—5) на поверхности трубы:

$$\frac{10\,000}{t_{\text{возн.}} + 273} = 15,8 + 0,09\omega - 0,16 \lg \omega - 0,024d + 0,0039(t_r + 273) + \\ + \frac{0,26}{\lg \sigma} - 0,0024 \delta_g + 2,4 \lg \frac{\alpha - 1}{\alpha} - 1,3 \lg \frac{1}{\alpha}. \quad (6-8)$$

Так как точность полученного уравнения (6—8) ограничивается  $\pm 20^\circ \text{C}$ , а часть из входящих в уравнение факторов влияет на температуру  $t_{\text{возн.}}$  незначительно, была предложена упрощенная формула:

$$t_{\text{возн.}} = \frac{10\,000}{12,1 + 0,084 \omega - 0,024 d} - 273 \approx 554 - 5,8\omega + 1,7d \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (6-9)$$

где  $t_{\text{возн.}}$  — минимальная температура возникновения следов плотного отложения на поверхности трубы, в  $^\circ\text{C}$ ;

$d$  — диаметр трубы, в мм;

$\omega$  — скорость газов, в м/сек.

Формула (6—9), ввиду ее эмпирического характера, применима, в соответствии с опытными условиями, в пределах  $d = 32-57$  мм и  $\omega = 5-20$  м/сек. Относительно влияния других факторов можно отметить следующее: опыты показали, что повышение температуры газов  $t_r$  на  $100^\circ \text{C}$  приводит к повышению минимальной температуры возникновения плотного отложения  $t_{\text{возн.}}$  примерно на  $30^\circ \text{C}$ . Из-за узкого диапазона изменения  $t_r$  в опытах (от  $565$  до  $680^\circ \text{C}$ ) вводить ее в формулу (6—9) в виде аргумента представилось нецелесообразным, и формула составлена для  $t_r = 630^\circ \text{C}$ . Влияние остальных факторов (коэффициент избытка воздуха в пределах  $\alpha = 1,35-1,7$  и дисперсность золы в пределах  $\delta_g = 20-55$  мк и  $\lg \sigma = 0,25-0,38$ ) на температуру  $t_{\text{возн.}}$  невелико.

Опытные данные, использованные при составлении формул (6—8) и (6—9), получены для случая поперечного омывания одиночной трубы.

Из формул (6—8) и (6—9) вытекает, что при более высоких скоростях газа и тонких трубах образование плотных отложений начинается при более низких температурах стенки. Это объясняется улучшением условий осаждения, в результате которого увеличивается количество поступающих на поверхность мелких фракций, которые более активны в отношении процессов связывания. Повышение температуры газа приводит к увеличению вязкости газа и, ввиду ухудшения условий осаждения, тормозит образование отложения.

Следует также отметить, что образовавшиеся непосредственно на стенке трубы плотные отложения были весьма прочно связаны с трубой. Удаление их удавалось с большими механическими усилиями (напильником, зубилом) и, чаще всего, лишь вместе со слоем окалины металла трубы.

## а) Классификация частиц летучей золы по крупности

При рассмотрении процесса осаждения летучей золы Н. Г. Залогин [Л. 91] разделяет фракции летучей золы по их размерам в следующие три группы:

1) Фракции размером выше некоторого предельного значения  $\delta_p$  оказывают, ввиду их большой кинетической энергии, изнашивающее и разрушающее действие. Величина  $\delta_p$  зависит от скорости потока, уменьшаясь при увеличении последней, а также от износостойкости отложения, абразивных свойств частиц и др. В среднем  $\delta_p = 10\text{—}30 \text{ мк}$  [Л. 91, 92, 96].

2) Образование отложений происходит, в основном, за счет фракций, размером меньше  $\delta_p$ , но больше некоторого минимального значения  $\delta_m$ . Эти фракции не имеют достаточного запаса энергии для оказания изнашивающего и разрушающего действия. Поэтому они осаждаются и задерживаются на поверхности.

3) Фракции размером меньше  $\delta_m$  уносятся потоком газа настолько безинерционно, что осаждение их на поверхность маловероятно. Они могут попасть в состав отложения вместе с более крупными частицами, с которыми они контактировались до осаждения на поверхность, а также попаданием в непосредственную близость поверхности вместе с газом. Максимальный размер этих частиц  $\delta_m$  может быть оценен по Н. А. Фуксу [Л. 31] критическим значением Стокса:

$$\text{St}_{\text{кр}} = \frac{\delta_m^2 \gamma_3 \omega}{18 \gamma_r \nu d} = \frac{1}{16}, \quad (6-10)$$

где  $\gamma_3$  и  $\gamma_r$  — удельный вес золы и газа,  $\nu$  и  $\omega$  — кинематическая вязкость и скорость газа и  $\delta_m$  и  $d$  — диаметры частиц золы и трубы.

При диаметре трубы  $d = 40 \text{ мм}$  и при средних условиях образования сульфатно-связанных плотных отложений сланца в газоходах котла (температура газов  $500\text{—}900^\circ \text{С}$ , скорость ок.  $10 \text{ м/сек}$ ) величина  $\delta_m$ , подсчитанная по формуле (6—10), получается порядка  $10 \text{ мк}$ , а для острых гребней отложений с толщиной  $0,4 \text{ мм}$ , — порядка  $1 \text{ мк}$ .

Сравнение составов нерастворимой части сульфатно-связанных отложений показало действительно, что в состав отложений входят преимущественно тонкие фракции летучей золы размером ниже  $38 \text{ мк}$  (гл. 4—2). Это видно также на микроснимках отложений (рис. 4—9 и 4—12), где видны частицы, начиная с  $2\text{—}5 \text{ мк}$  до  $30\text{—}50 \text{ мк}$ .

Относительное количество этих трех категорий фракций летучей золы можно выразить при помощи условных остатков на ситах  $R(\delta)$ , равных соответственно  $R_p$ ,  $R_m - R_p$  и  $1 - R_m$ . При этом:

$$R_p + (R_m - R_p) + (1 - R_m) = 1. \quad (6-11)$$

## б) Уравнение роста отложений на фронтальной части трубы

Рассмотрим осаждение летучей золы на фронтальной части трубы, пренебрегая при этом сложными явлениями, связанными с турбулентностью потока газа и криволинейностью траектории частиц летучей золы.

Количество осаждающейся золы приблизительно пропорционально скорости потока  $\omega$  и концентрации летучей золы  $\mu$  в газе.

Износ отложений пропорционален примерно кубу скорости и также концентрации летучей золы. Тогда прирост отложения на фронтальной части трубы можно характеризовать следующим приближенным уравнением:

$$g = (R_m - R_p)\mu\omega - CR_p\mu\omega^3 \frac{c}{m^2 \text{сек}}, \quad (6-12)$$

или

$$h = 3,6 \cdot 10^3 \frac{g}{\gamma_{отл}} = 3,6 \cdot 10^3 \frac{1}{\gamma_{отл}} [(R_m - R_p)\mu\omega - CR_p\mu\omega^3] \frac{MM}{\text{г}}, \quad (6-13)$$

где, кроме отмеченных выше величин,

$C$  — коэффициент, характеризующий износ отложения, в  $\text{сек}^2/\text{м}^2$ .

Коэффициент  $C$  приблизительно обратно пропорционален механической прочности отложения.

Изменение скорости газа приводит также к изменению значений  $\delta_p$  и  $\delta_m$ . Минимальный размер осаждающихся частиц  $\delta_m$  определяется уравнением (6-10), размер частиц  $\delta_p$  может быть определен на основе предположения, что одинаковая сила разрушения при разных скоростях определяется одинаковой кинетической энергией частиц [Л. 93]:

$$\delta_p^3 \omega^2 = \delta_{p0}^3 \omega_0^2. \quad (6-14)$$

Отсюда следует, что относительные количества частиц размером выше  $\delta_m$  и  $\delta_p$  и  $R_p$  являются также функциями скорости и увеличиваются с увеличением скорости.

При очень больших скоростях образование сыпучего отложения ограничивается также давлением потока газа на осажденные частицы. По опытам Х. Румфа [Л. 97] критическая скорость, при превышении которой прекращается осаждение на поверхность трубы мелкодисперсных неорганических пигментов, равна 50—100 м/сек (рис. 6-11). Ввиду высокого значения этой скорости, давление потока газа на осажденные частицы в уравнениях (6-12) и (6-13) не учтено.

Уравнения (6-12) или (6-13) описывают образование сыпучих и связанных отложений:

а) Сыпучие отложения. Все частицы золы размером между  $\delta_p$  и  $\delta_m$  принимают участие в образовании отложения. Коэффициент, характеризующий износ сыпучего отложения,  $C_{\text{сып}}$ , большой, так что

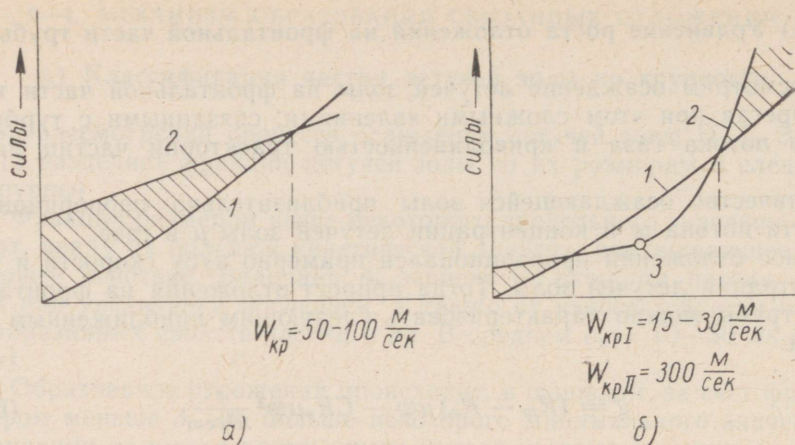


Рис. 6—11. Влияние скорости на силы сцепления и разрушения при осаждении мелкодисперсной пыли [Л. 97].

а — неорганические пигменты, б — жирный какао-порошок; 1 — сила сцепления частиц; 2 — разрушающая сила потока воздуха; 3 — начало температурного размягчения порошка вследствие тепла, выделяющегося при трении.

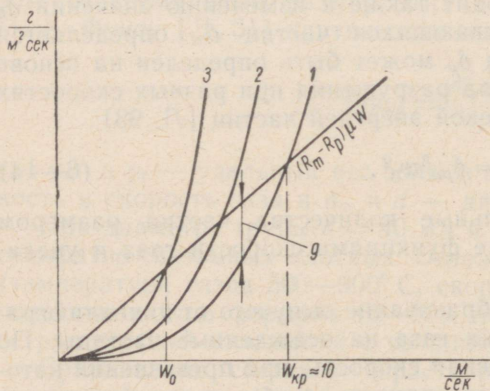


Рис. 6—12. Схема образования сыпучего отложения на фронтальной части трубы (по уравнению (6—12)).

1, 2 и 3 — кривые  $C_{сып} R_p \mu \omega^3 = f(\omega)$ , соответственно при высоте отложения  $H = 0$ ,  $0 < H < H_{уст}$  и  $H_{уст}$ , где  $H_{уст}$  — установившаяся высота отложения после некоторого времени работы при  $\omega_0 < \omega_{кр}$ . При  $\omega > \omega_{кр}$  фронтальная часть трубы не загрязняется.

при скорости газа обычно около 10 м/сек и выше фронтальная сторона трубы остается чистой от летучей золы (рис. 6—1). Так как с увеличением высоты отложения создаются более благоприятные условия для разрушающего действия крупных частиц, то при малых скоростях газа сыпучее фронтальное отложение растет до определенного небольшого размера. Образование сыпучего отложения по уравнению (6—12) представлено схематически на рис. 6—12.

β) Связанные отложения. Предпосылкой образования связанного отложения является наличие в оседающих фракциях летучей золы связывающих частиц. Причиной связывания может быть жидкое

или липкое состояние этих частиц, а также химическая реакция между реакционноспособными твердыми частицами золы и некоторыми компонентами дымовых газов.

Обозначая через  $a$  относительное весовое количество реакционноспособных частиц в оседающих фракциях золы, можно характеризовать рост связанного отложения приблизительно в виде суммы двух процессов оседания:

$$g = g_1 + g_2 \quad g/m^2\text{сек}, \quad (6-15)$$

где  $g_1$  скорость роста отложения за счет нейтральной части золы:

$$g_1 = (1 - a) (R_m - R_p) \mu \omega - C_1 R_p \mu \omega^3 \quad (6-16)$$

и  $g_2$  скорость роста отложения за счет реакционноспособной части золы:

$$g_2 = b [a (R_m - R_p) \mu \omega - C_2 R_p \mu \omega^3]. \quad (6-17)$$

Поскольку отрицательный рост отложения в стационарных условиях невозможен, то при  $g_1 < 0$  или  $g_2 < 0$  соответствующая величина в уравнении (6-15) приравнивается нулю.

Входящий в уравнение (6-17) множитель  $b$  является безразмерным стехиометрическим коэффициентом, который учитывает увеличение в весе реакционноспособной части вследствие химической реакции с газами. Например, при образовании сульфатно-связанных отложений только на базе свободной  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$ ,  $b = 2,43$  и  $a = 0,01 \text{ CaO}_{\text{своб}}$ .

Коэффициенты  $C_1$  и  $C_2$  в уравнениях (6-16) и (6-17) учитывают износ соответственно нейтральной и реакционноспособной частей отложения. При этом  $C_1 < C_2$ .

Если крупные разрушающие частицы ударяются в рассматриваемый участок поверхности с некоторыми промежутками времени, то сопротивление отложения к разрушению зависит от того, насколько за данный промежуток времени рассматриваемый участок упрочняется в результате связывающих химических реакций. Лабораторные опыты сульфатизации летучей золы показали, что механическая прочность брикетов золы возрастает в первом приближении пропорционально приросту в весе, т. е. с увеличением содержания прореагировавшей части (рис. 5-11). Предполагая, что коэффициент  $C_2$ , характеризующий износ уплотняющегося отложения, является обратно пропорциональным механической прочности, можно написать уравнение:

$$C_2 = \frac{C_1}{1 + kv}, \quad (6-18)$$

где  $k$  — множитель, зависящий от удельной поверхности оседающихся фракций золы,  $v$  — скорость связывающей реакции и  $C_1$  — коэффициент, характеризующий износ нейтральной части отложения. При нулевой скорости реакции ( $v = 0$ )  $C_2 = C_1$ , т. е. реакционноспособная часть отложения изнашивается одинаково с остальной частью золы.

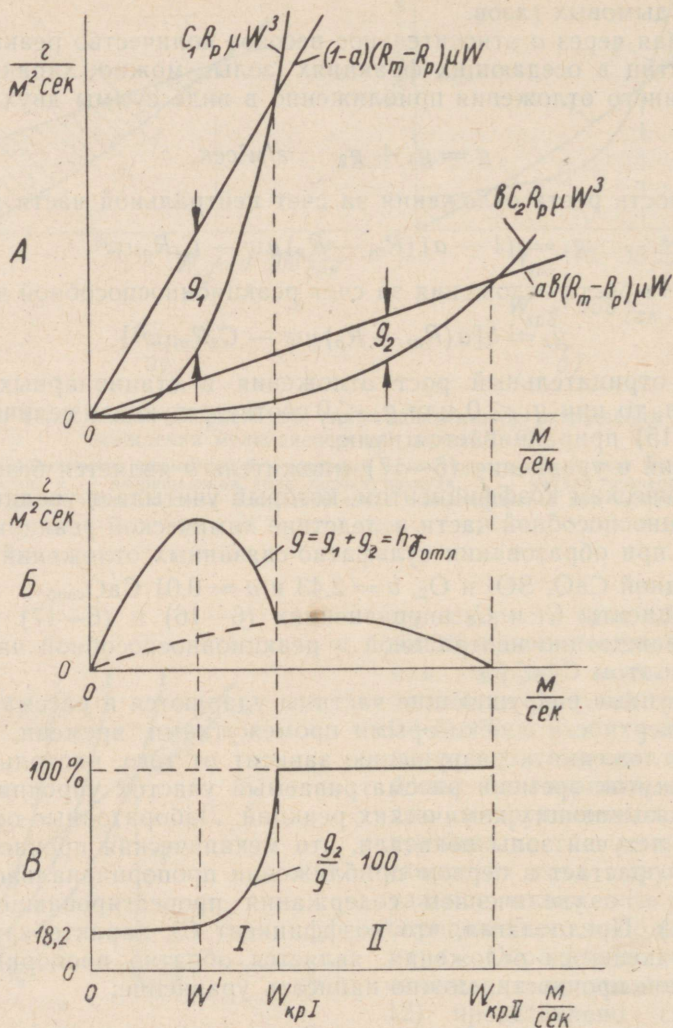


Рис. 6—13. Схема образования связанного отложения летучей золы по уравнению (6—15) в зависимости от скорости газа при  $a = 0,1$ ,  $b = 2$ ,  $T = \text{const}$  и  $\alpha = \text{const}$ . А — оседание золы и износ отложения; Б — скорость прироста в весе отложения; В — изменение химического состава отложения (содержания прореагировавшей части золы): I — рыхлое отложение, II — плотное отложение.

Одновременно множитель  $b = 1$  (уравн. 6—17), так как прироста в весе за счет химической реакции при  $v = 0$  нет.

Если реакция протекает в кинетической области между  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$ , как это, вероятно, имеет место при образовании сульфатно-связанных отложений сланцевой золы, скорость реакции можно представить следующим приближенным выражением:

$$v = p_{\text{SO}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}} k_1 e^{-E_1/RT} - k_2 e^{-E_2/RT} \approx \frac{1}{\alpha} \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right)^{0,5} k_1' e^{-E_1/RT} - k_2 e^{-E_2/RT}, \quad (6-19)$$

где  $k_1$ ,  $k_1'$  и  $k_2$  — постоянные множители,  $E_1$  и  $E_2$  — энергии активации реакций соединения и разложения,  $T$  — абсолютная температура и  $\alpha$  — коэффициент избытка воздуха.

Образование связанного отложения по уравнению (6—15) представлено на рис. 6—13 для случая  $a = 0,1$ ,  $b = 2$ ,  $T = \text{const}$  и  $\alpha = \text{const}$ . Одновременно для упрощения принято, что величины  $R_m$  и  $R_p$ , а также, в связи с этим, и множитель  $k$  в формуле (6—18), не зависят от скорости газа. Из рис. 6—13 видно, что при малых скоростях ( $\omega \ll \omega_{\text{кр.1}}$ ) изнашивающее действие золы незначительно, вследствие чего происходит интенсивное осаждение нейтральной, нереакционноспособной золы. Так как нереакционноспособная зола препятствует контактированию и связыванию реакционноспособных частиц, отложение является слабо связанным рыхлым отложением. При более высоких скоростях изнашивающее действие крупных частиц золы усиливается, вследствие чего резко уменьшается оседание нейтральной золы и отложение уплотняется ввиду повышения содержания реакционноспособной части. При превышении первой критической скорости газа ( $\omega_{\text{кр.1}}$ ) изнашивающее действие золы усиливается настолько, что в отложении могут задерживаться только химически активные частицы ( $g_1 \leq 0$ ), на базе которого образуется плотное отложение с 100%-ным содержанием связанной массы. При очень высоких скоростях ( $\omega > \omega_{\text{кр.11}}$ ) изнашивающее действие летучей золы усиливается в такой мере, что не происходит даже образования плотного отложения.

Сопоставление опытных данных по скорости роста отложений, приведенных на рис. 6—6, с вышеуказанной аналитической зависимостью на рис. 6—13 показывает, что, несмотря на допущения, полученные уравнения удовлетворительно описывают качественную сторону процесса образования отложений как сыпучих, так и связанных.

На основании рис. 6—6 первая критическая скорость газа, выше которой находится область плотных отложений, получается равной  $\omega_{\text{кр.1}} = 8-11$  м/сек.

Соответствующая точке перегиба кривой  $g = f(\omega)$  скорость газа  $\omega'$  (рис. 6—13), при превышении которой начинается резкое увеличение плотности отложения, получается по данным опытов (рис. 6—6) около 8 м/сек.

Скорость  $\omega_{кр. II}$ , соответствующая переходу в «чистую» область, опытами не была установлена. Эта скорость, по-видимому, более 20 м/сек.

Следует также отметить, что влияние температуры на скорость роста плотного отложения, характеризуемое уравнениями (6—18) и (6—19), согласуется с опытными данными (рис. 6—6 и 6—14).

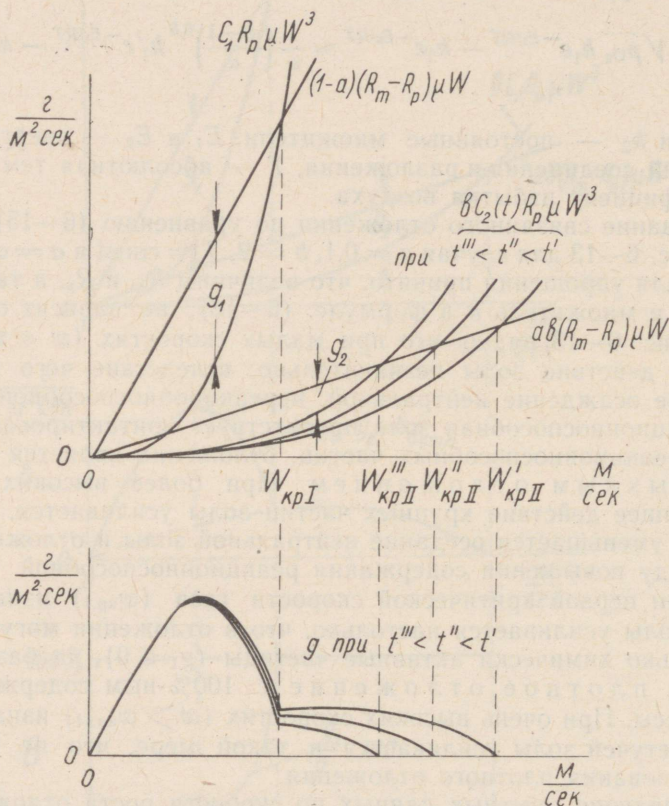


Рис. 6—14. Влияние температуры на скорость роста гребня плотных отложений.

### в) Учет криволинейности траекторий частиц золы вблизи поверхности трубы

Кажущееся противоречие имеется, на первый взгляд, между системой уравнений роста отложения и эмпирическими формулами (6—8) и (6—9) для определения минимальной температуры возникновения плотного отложения на поверхности трубы. Например, согласно рис. 6—14,

с повышением температуры повышается скорость газа  $\omega_{кр. II}$ , при которой  $g_2 = 0$ , а по формулам (6—8) или (6—9) получается наоборот: температура возникновения плотного отложения  $t_{возн}$  (соответствующая также положению  $g_2 = 0$ ) уменьшается с увеличением скорости газа. В действительности здесь никаких противоречий нет. В последнем случае значение  $g_2 = 0$  соответствует не второй критической скорости  $\omega_{кр. II}$ , а скорости возникновения плотного отложения  $\omega_{возн}$ , связанной с криволинейностью траекторий частиц золы при обтекании трубы. Схематически такое положение изображено на рис. 6—15.

По опытам Н. Ф. Дергачева [Л. 98, 99], вероятность ударов частиц о стенку  $\eta$ , как отношение количества ударившихся частиц к исходному количеству частиц, движущихся в направлении цилиндра, уменьшается с уменьшением безразмерного критерия (критерия Стокса):

$$K = 18 \text{ Stk} = \frac{\delta^2 \gamma_z \omega}{\gamma_r \nu d}, \quad (6-20)$$

где  $\gamma_z$  и  $\gamma_r$  — удельные веса золы и газа,  $\nu$  и  $\omega$  — кинематическая вязкость и скорость газа и  $\delta$  и  $d$  диаметры частиц золы и трубы. Так как кривая  $\eta = f(K)$  (рис. 6—16) становится более крутой при уменьшении критерия  $K$ , то вероятность ударов более мелких «оседающих» частиц золы уменьшается с уменьшением скорости более резко, чем вероятность ударов более крупных разрушающих частиц.

С введением в уравнение (6—12) или (6—16) и (6—17) множителей  $\eta_{т-р}$  и  $\eta_p$ , обозначающих соответственно вероятность ударов оседающих

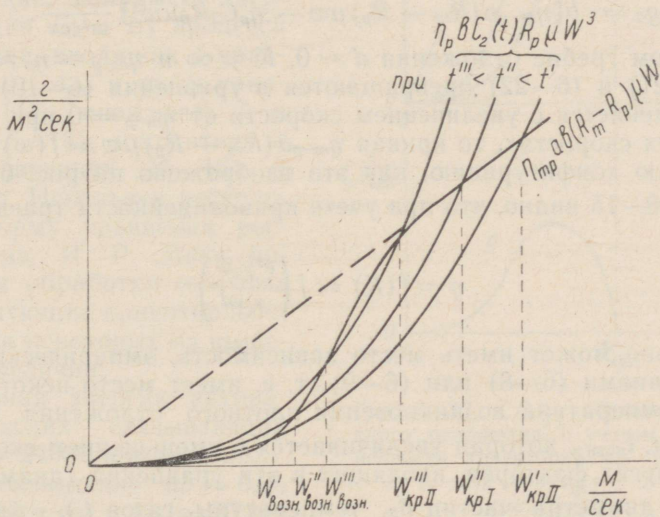


Рис. 6—15. Схема образования плотного отложения на трубе с учетом криволинейности траекторий частиц.

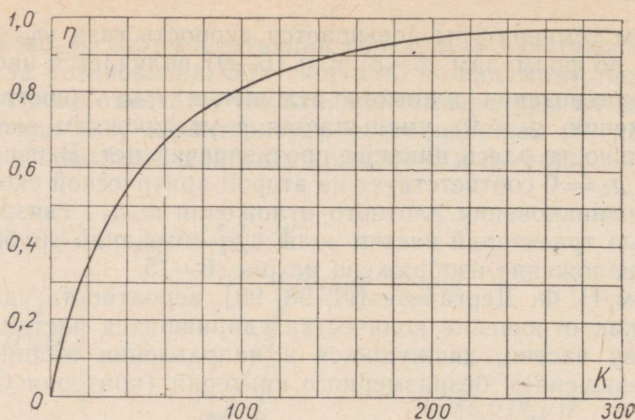


Рис. 6—16. Зависимость вероятности ударов частиц о поверхность трубы  $\eta$  от критерия  $K$ .

и разрушающих частиц, получаем уравнения для скорости роста отложения непосредственно на поверхности поперечно обтекаемого цилиндра с диаметром  $d$ :

$$g_1 = \eta_{m-p}(1 - a)(R_m - R_p)\mu\omega - \eta C_1 R_p \mu \omega^3 \frac{2}{\text{м}^2 \text{сек}} \quad (6-21)$$

и

$$g_2 = b[\eta_{m-p} a (R_m - R_p) \mu \omega - \eta_p C_2 R_p \mu \omega^3] \frac{2}{\text{м}^2 \text{сек}}. \quad (6-22)$$

На остром гребне отложения  $d \approx 0$ ,  $K \approx \infty$  и  $\eta_{m-p} \approx \eta_p \approx 1$ , а уравнения (6—21) и (6—22) превращаются в уравнения (6—16) и (6—17). Если  $\eta_{m-p}$  меняется с увеличением скорости от  $\eta_{m-p} = 0$  при  $\omega = 0$  до 1 при больших скоростях, то кривая  $\eta_{m-p} a (R_m - R_p) \mu \omega = f(\omega)$  принимает «S»-образную конфигурацию, как это изображено на рис. 6—15.

Из рис. 6—15 видно, что при учете криволинейности траекторий множителем

$$\eta = f(K) = f\left(\frac{\delta^2 \gamma_3 \omega}{\gamma_r \nu d}\right)$$

действительно может иметь место зависимость, эмпирически выраженная уравнениями (6—8) или (6—9), т. е. имеет место некоторая минимальная температура возникновения плотного отложения на поверхности трубы,  $t_{\text{возн}}$ , которая увеличивается с уменьшением скорости газа. Влияние других факторов, входящих в эти уравнения (диаметра трубы  $d$ , среднего диаметра частиц  $\delta_g$ , температуры газов  $t_r$ ), также согласуются с вышеизложенным, если иметь в виду их влияние на величину критерия  $K$  (формула 6—20).

Криволинейность траекторий сказывается, по-видимому, и на результатах опытов по измерению скорости роста гребня рыхлого отложения, представленных на рис. 6—6. В отличие от данных о скорости прироста гребня плотных отложений, имеющих уже в начале опыта некоторую высоту, данные о скорости роста гребня рыхлого отложения являются средними, начиная с установки чистой трубы в опытный канал. Следовательно, в данных этих опытов должно отражаться влияние криволинейности траекторий вблизи трубы. Действительно, если сравнить опытную кривую роста рыхлого отложения на рис. 6—6 с соответствующей кривой на рис. 6—13, составленной без учета криволинейности траекторий, то видна существенная разница характера этих кривых вблизи  $\omega = 0$ . Как видно из рис. 6—17, эта разница, весьма вероятно, является результатом влияния криволинейности траекторий частиц.

Придать уравнениям с (6—12) по (6—19), (6—21) и (6—22) более конкретную расчетную форму в настоящее время не представляется возможным из-за отсутствия данных по некоторым величинам, как, например, энергии активации  $E_1$  и  $E_2$  процесса сульфатизации, входящих в уравнение (6—19),  $\delta_{p,0}$  и  $\omega_0$ , в уравнении (6—14), множитель  $k$  в уравнении (6—18), множители  $a$  и  $b$  в уравнениях (6—16) и (6—17) и др. Используя несколько иную форму уравнения роста отложения, И. Р. Микк получил путем обработки опытных данных следующие ориентировочные значения некоторых из вышеуказанных величин:

1. Условная энергия активации химических связывающих реакций  $E \approx 24000$  ккал/кмоль,

2. Произведение  $ab \approx 0,06$

3.  $\omega_0 = 14$  м/сек и  $\delta_{p,0} \approx 20$  мк.

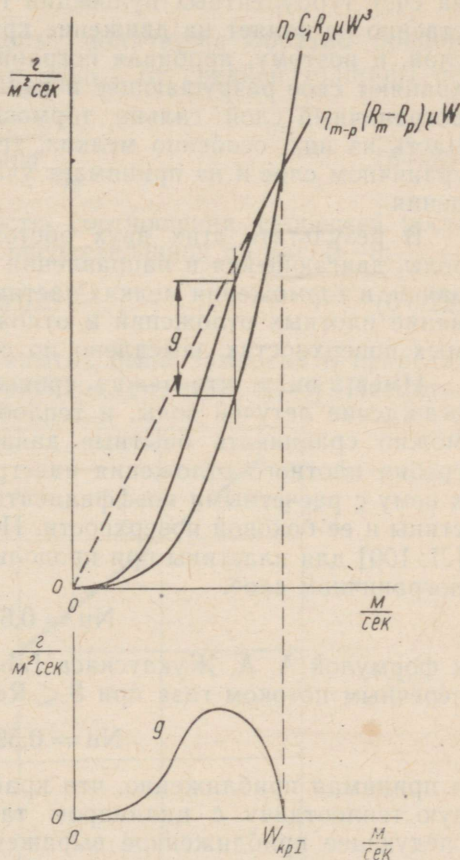


Рис. 6—17. Схема образования рыхлого отложения с учетом криволинейности траекторий по уравнению (6—21) при  $\eta_p = 1$  и при  $0 \leq \eta_{m-p} \leq 1$ .

### г) О механизме загрязнения продольно оmyваемых поверхностей

Рост отложений на продольно оmyваемых трубах может быть также описан системой уравнений, основанных на зависимости (6—12). Однако, сложность движения частиц летучей золы через пограничный слой газа к продольно оmyваемой поверхности не позволяет сделать это в настоящее время даже приближенно. Движение частиц летучей золы в направлении к поверхности при продольном её оmyвании происходит за счет турбулентных пульсаций газа. Пограничный слой газа существенно не влияет на движение крупных частиц, забрасываемых в этот слой, и поэтому, пробивая пограничный слой, они почти полностью сохраняют свое разрушающее и изнашивающее действие. В то же время пограничный слой сильно тормозит мелкие осаждающиеся частицы. Часть из них, особенно мелких, теряет полностью свою скорость в пограничном слое и не принимает участия в процессе инерционного осаждения.

В результате этих двух обстоятельств — уменьшения количества золы, двигающейся в направлении к поверхности при продольном оmyвании, и торможения мелких частиц золы в пограничном слое — образование плотных отложений и отложений вообще на продольно оmyваемых поверхностях замедлено по сравнению с поперечным оmyванием.

Имея в виду, что между процессами массообмена, каким является осаждение летучей золы, и теплообмена имеется известная аналогия, можно сравнить опытные данные о соотношении скоростей роста гребня плотного отложения навстречу потоку газа и перпендикулярно к нему с расчетными коэффициентами теплоотдачи переднего края пластины и ее боковой поверхности. Пользуясь формулой Г. Н. Кружилина [Л. 100] для пластины при продольном обтекании газа при ламинарном пограничном слое:

$$Nu = 0,67Re^{0,5}Pr^{0,33} \quad (6-23)$$

и формулой А. А. Жукаускаса [Л. 101] для цилиндра, оmyваемого поперечным потоком газа при  $8 < Re < 10^3$ :

$$Nu = 0,59Re^{0,47}Pr^{0,38}, \quad (6-24)$$

и принимая приближенно, что край гребня толщиной  $d$  имеет одинаковую теплоотдачу с цилиндром такого-же диаметра, можно написать следующее приближенное выражение для отношения соответствующих коэффициентов теплоотдачи:

$$\frac{\alpha_{пл}}{\alpha_{гр}} \approx 1,14a^{-0,5}d^{0,53}Pr^{-0,05} \approx 1,14 \sqrt{\frac{d}{a}}, \quad (6-25)$$

где  $\alpha_{пл}$  — коэффициент теплоотдачи боковой поверхности пластины длиной  $a$  м;

$\alpha_{гр}$  — коэффициент теплоотдачи вершины гребня толщиной  $d$  м.

Проставляя в уравнение (6—25) вместо  $\sqrt{a}$  величину

$$\sqrt{a} = 0,26s_{cp} \sqrt{\frac{\omega}{\nu}}, \quad (6-26)$$

полученную преобразованием формулу средней толщины ламинарного пограничного слоя  $s_{cp}$  (6—7), получаем:

$$\frac{\alpha_{пл}}{\alpha_{гр}} \approx 4,4 \sqrt{\frac{\nu d}{\omega}} \cdot \frac{1}{s_{cp}}. \quad (6-27)$$

При  $\nu = \text{const}$ ,  $d = \text{const}$  и  $\omega = \text{const}$ , получается обратно пропорциональная зависимость соотношения  $\alpha_{пл}/\alpha_{гр}$  от средней толщины пограничного слоя:

$$\frac{\alpha_{пл}}{\alpha_{гр}} = \text{const} \frac{1}{s_{cp}}, \quad (6-28)$$

аналогично эмпирической зависимости соотношения скоростей роста отложения при  $\omega = 9,0 - 20,4$  м/сек, представленной на рис. 6—8:

$$\frac{h_{прод}}{h_{поп}} \approx 0,025 \frac{1}{s_{cp}}. \quad (6-29)$$

Толщина вершины гребня  $d$  при опытах была замерена в пределах 0,1 — 0,3 мм с точностью не более  $\pm 0,05$  мм (см. табл. 6—8). Несмотря

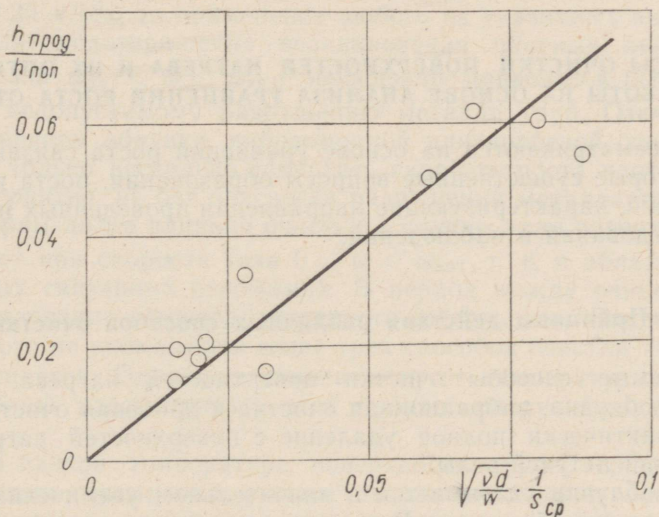


Рис. 6—18. Зависимость соотношения скоростей роста отложений при продольном и поперечном омываниях в за-

висимости от безразмерного комплекса  $\sqrt{\frac{\nu d}{\omega}} \frac{1}{s_{cp}}$ .

на значительный разброс опытных точек, по-видимому, вызванный недостаточной точностью измерений, из рис. 6—18 видно, что эмпирическая зависимость скоростей роста отложений от  $s_{\text{ср}}$ ,  $\omega$ ,  $d$  и  $\nu$  получается аналогичной уравнению (6—27), а именно

$$\frac{h_{\text{прод}}}{h_{\text{поп}}} \approx 0,8 \sqrt{\frac{\nu d}{\omega}} \cdot \frac{1}{s_{\text{ср}}} \quad (6-30)$$

Отсюда следует, что разница скоростей роста плотных отложений на продольно и поперечно омываемых поверхностях является более значительной, чем разница соответствующих коэффициентов конвективной теплоотдачи:

$$\frac{h_{\text{прод}}}{h_{\text{поп}}} \approx 0,2 \frac{\alpha_{\text{пл}}}{\alpha_{\text{гр}}} \quad (6-31)$$

Следует отметить, что загрязнение продольно обтекаемой трубы (при движении запыленного холодного воздуха в трубах) исследовали С. К. Фридландер и Х. Ф. Джонстон [Л. 102] на основе аналогии Рейнольдса. Полученные ими теоретические зависимости аналогичны формулам теплообмена и удовлетворительно согласуются с опытами. Однако, исследование было проведено только с чрезвычайно мелкой пылью ( $\delta = 0,66 - 2,9 \text{ мк}$ ), что лишает возможности пользоваться результатами этой работы в случае летучей золы, содержащей в значительном количестве более грубые фракции.

## 6—5. ВОПРОСЫ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТЕЙ НАГРЕВА И ИХ ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ РАБОТЫ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА УРАВНЕНИЙ РОСТА ОТЛОЖЕНИЙ

Ниже рассматриваются на основе уравнений роста связанных отложений некоторые существенные вопросы образования, роста и разрушения отложений, характеризующие направления проведенных на паровых котлах исследований и наблюдений.

### а) Принципы действия различных способов очистки

Применяемые способы очистки поверхностей нагрева котельных агрегатов — обдувка, вибрационная очистка и дробевая очистка — обеспечивают практически полное удаление с поверхностей нагрева сыпучих отложений летучей золы.

Влияние обдувки сказывается в значительном увеличении скорости потока  $\omega$  во время обдувания. В связи с этим нарушается динамическое равновесие отложения (по уравнению (6—12)  $g < 0$ ) и отложение разрушается. Кроме того, обдувочная струя вызывает вибрацию поверхности.

Вибрационная очистка сказывается в уменьшении прочности связей

между частицами золы. В уравнении (6—12) этому соответствует увеличение множителя  $C$ , что характеризует отрицательный рост отложения.

Влияние дробевой очистки характеризуется резким увеличением произведения  $R_p\mu$  за счет кинетической энергии подающей дробы. В этом случае в уравнении (6—12) член  $CR_p\mu\omega^3$  заменяется выражением:

$$C(R_p\mu\omega^3 + D\omega_{др}^3) \frac{2}{m^2сек}, \quad (6-32)$$

где  $D$  — количество спускаемой в единицу времени на единицу поверхности поперечного сечения газохода дробы, в  $г/м^2 сек$ ;

$\omega_{др}$  — скорость движения дробы в  $м/сек$ .

Например, при спуске дробы в количестве  $D = 100 г/м^2 сек$  с  $\omega_{др} = 20 м/сек$ , истирающий эффект потока дробы характеризуется величиной  $D\omega_{др}^3 = 40\,000 г/см^3$ , что примерно в 3 раза больше, чем соответствующий эффект крупной летучей золы сланца-кукерсита при  $R_p = 0,5$ ,  $\mu = 30 г/м^3$  и  $\omega = 10 м/сек$ .

### б) Влияние обдувки на образование связанного отложения

Если вторая критическая скорость газа  $\omega_{крII}$ , соответствующая нулевому росту плотного отложения, высокая, как, например, при образовании сульфатно-связанных отложений летучей золы сланца-кукерсита, где  $\omega_{крII} > 20 м/сек$ , то применение любого из указанных выше способов очистки для предотвращения возникновения плотных отложений при скорости газа  $\omega_{крI} < \omega < \omega_{крII}$  неизбежно приводит к быстрому и совершенно недопустимому разрушению металла труб. Отсюда следует, что применением обдувки, вибрационной или дробевой способов очистки можно только несколько сократить скорость роста плотных отложений, но, вероятно, не без опасности разрушения металла труб.

Рассмотрим далее влияние очистки в случае, если поверхность нагрева работает при скорости газа  $0 < \omega < \omega_{крI}$ , т. е. в области образования рыхлых связанных отложений. В период между очистками происходит образование рыхлого связанного отложения. Введением в действие любого из упомянутых выше трех способов очистки такое отложение разрушается. Однако, в зависимости от температуры поверхности трубы, можно рассматривать этот процесс разрушения в двух вариантах:

1) При низкой температуре поверхности трубы, из-за малой скорости реакции связывания, рыхлое отложение вблизи поверхности не успевает связаться за период между очистками и удаляется при очистке практически полностью.

2) При повышенной температуре поверхности трубы скорость связывающей реакции больше. В период между очистками происходит связывание некоторой части золы также в непосредственной близости

от поверхности. Под влиянием обдувки или другого способа очистки такое отложение также разрушается и, в основном, удаляется с трубы, однако, в отличие от первого варианта, на поверхности остаются некоторые наиболее прочно связанные остатки разрушенного отложения. После очистки начинается снова накопление рыхлого отложения, остатки которого прибавляются при очередной очистке к остаткам от предшествующих очисток и т. д. Отсюда следует, что рыхлые отложения при достаточно высокой температуре стенки трубы под влиянием обдувки или другого способа очистки перерабатываются в плотное отложение, которое неограниченно растет на поверхности, покрываясь в период между очистками свежим рыхлым отложением. Скорость роста такого плотного «подслоя» зависит от скорости накопления рыхлого отложения и от температур стенки и газа.

В начальный период образования такого плотного слоя скорость его роста определяется, в основном, скоростью связывающей реакции, зависящей от температуры металла трубы. При достаточно частой очистке скорость роста такого слоя может быть весьма незначительной.

Однако, после накопления на трубе уже более толстого плотного слоя положение может совершенно измениться. Из-за термического сопротивления слоя температура на его поверхности может повышаться до такого уровня, что скорость реакции связывания уже не лимитирует полного реагирования всей реакционноспособной части оседающей золы в любой период между очистками. При таких условиях скорость роста плотного слоя является пропорциональной количеству очисток за определенный период времени, т. е. начинается прогрессирующее загрязнение плотными отложениями, несмотря на применение форсированной обдувки (или других способов очистки).

Образование плотного сульфатно-связанного отложения путем преобразования рыхлых отложений очистками может иметь место не только при  $t_{ст} \geq t_{возн}$ , где  $t_{возн}$  — минимальная температура возникновения плотного отложения на стенке трубы по эмпирической формуле (6—8) или (6—9). При длительной выдержке отложения на трубе происходит его медленная сульфатизация при температурах, значительно ниже  $t_{возн}$ . В гл. 5 были приведены данные экспериментов, которые показывают, что сульфатизация золы была заметна уже после 1—2 часов нагревания золы в атмосфере воздух + SO<sub>2</sub> при температурах 300—400° С. В то же время при обычных в котлах скоростях газа  $\omega = 6 - 8$  м/сек и при диаметре трубы  $d = 32 - 57$  мм по уравнению (6—9) получается:

$$t_{возн} = 554 - 5,8\omega + 1,7d = 565 - 600^\circ \text{С.}$$

### в) Рациональные формы и оптимальные условия работы поверхностей нагрева

Из вышеизложенного следует, что при условиях, когда возможность образования связанных отложений летучей золы определено температурами газа и стенки трубы, практически не представляется возможности для предотвращения их образования или ограничения их размеров в определенных габаритах, как это имеет место в случае образования сыпучих отложений.

Самообдувающиеся змеевиковые поперечно омываемые поверхности нагрева, представляющие из себя шахматные пучки труб небольшого диаметра ( $d = 25 - 32$  мм) с уменьшенным продольным шагом ( $s_2/d = 1,0 - 1,5$ ), предложенные ВТИ на основе исследования процесса золотого загрязнения сыпучими отложениями [Л. 90], не пригодны при условиях образования связанных отложений. В таких пучках труб уменьшение загрязнения достигается, в основном, за счет усиленного изнашивающего действия более крупных частиц золы на золотое отложение. При условиях же образования связанных отложений это способствует возникновению плотных отложений.

Представление о механизме образования связанных отложений позволяет рекомендовать наиболее целесообразное выполнение поверхности нагрева, чтобы образование связанных отложений происходило возможно медленнее и условия очистки их были бы эффективные. Таковыми поверхностями являются продольно омываемые трубы, работающие при низких скоростях газа. Исходя из аналогии процессов тепло- и массообмена, для предотвращения образования связанных отложений поверхности нагрева должны иметь минимальный коэффициент конвективной теплоотдачи, что и имеет место при продольном омывании.

Допустимые скорости газа при пылевидном сжигании сланца-кукерита могут быть оценены на основе рис. 6—6 и 6—13. Для предотвращения непосредственного образования на поверхности сульфатно-связанных плотных отложений скорость газа должна быть ниже первой критической скорости, т. е.

$$\omega < \omega_{кр1} \approx 8 - 12 \text{ м/сек.} \quad (6-33)$$

Из рис. 6—6 видно также, что весьма желательно иметь скорости газа ниже 4 м/сек, так как при превышении этой скорости начинается резкое повышение скорости роста рыхлого связанного отложения, что, в свою очередь, вызывает необходимость более частой очистки поверхности нагрева.

## Глава седьмая

### ХИМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ СУЛЬФАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ЗОЛЫ НА МЕТАЛЛ ПОВЕРХНОСТЕЙ НАГРЕВА

#### 7—1. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДСЛОЯ ОТЛОЖЕНИЙ

При опытах по наращиванию сульфатно-связанных отложений на трубах, описанных в разд. 6—2, как правило, плотные отложения были прочно связаны с корродированным слоем металла на поверхности трубы. При очистке трубы отложение всегда отделялось вместе с черным поверхностным слоем трубы. Таким образом, плотные сульфатно-связанные отложения при пылевидном сжигании сланца-кукерсита были более плотно связаны с корродированным слоем металла, чем последний с основным металлом трубы. Было также замечено, что образованию отложения предшествовало возникновение на фронтальной части трубы тонкого светлого налета толщиной менее 0,1 мм, который потом покрывается отложением.

Отсутствие данных о возможности реагирования основной связывающей части исследованных отложений —  $\text{CaSO}_4$  — с продуктами коррозии железа указывало на необходимость исследования слоя отложений на границе отложение-труба.

Сульфаты щелочных металлов могут образовать соединения с сульфатами железа и алюминия, имеющие температуру плавления порядка 500—600° С и, таким образом, могут являться средством, связывающим сульфатно-связанное отложение с трубой. Исходя из этого, можно предположить, что слой отложения, примыкающий к трубе, должен быть обогащен щелочами.

Впервые возможность образования такого подслоя показали Андерсон и Дийль [Л. 72] при исследовании отложений, возникающих на поверхностях нагрева при сжигании каменного угля Центрального Иллинойса. Указанные исследователи доказали рентгенографическим методом присутствие в нижних слоях этих отложений двойных солей  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ . Последние образовались, по предположению авторов, вследствие реагирования красного окисла железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  трубы и содержащегося в топочных газах  $\text{SO}_3$  со слоем сульфатов щелочей на трубе. Наличие этих двойных солей обуславливает возможность обра-

зования эвтектических смесей со сравнительно низкими температурами плавления. Так, эвтектика  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  в чистом виде плавится при  $829^\circ\text{C}$ , но с примесью  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  — при  $554^\circ\text{C}$ . Аналогично влияет и добавка сульфата алюминия. Большое значение сульфатов щелочных металлов подчеркивают К. Викерт [Л. 75, 103, 104], В. Гумц [Л. 14] и др.

Послойный химический анализ сульфатно-связанных отложений золы сланца-кукерсита, приведенной в табл. 6—5, не показывает повышенного содержания щелочей в нижних слоях ( $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} = 1,5\%$ ), толщиной около 2—2,5 мм. Отсюда следует, что наличие повышенного содержания щелочей должно быть проверено в самом тонком подслое, находящемся на границе отложение-труба.

Соответствующие опыты были проведены на котле № 5 ТЭЦ Кохтла-Ярве Х. Х. Арро.

Для образования подслоя были использованы трубы наружным диаметром 38 мм и длиной 1,5 м, установленные горизонтально в вертикальный опускной газоход после пароперегревателя котла (рис. 7—1). Охлаждение труб осуществлялось всасыванием воздуха через трубы под влиянием разрежения в газоходе. Измерение температур стенки трубы и газа производилось хромель-алюмелевыми термопарами. В стенку трубы со стороны набегающего потока были зачеканены три термопары. Первая из них находилась на расстоянии 100 мм от конца трубы в газоходе, остальные с интервалами 300 мм.

Продолжительность опыта для получения подслоя была от одного до восьми часов. При каждом опыте использовалась новая труба. Средние температуры, характеризующие две серии опытов, представлены в табл. 7—1. При этом температуры в течение отдельных опытов колебались в широких пределах (до  $\pm 60^\circ\text{C}$ ), в зависимости от работы котла. Возникшие при опытах отложения на фронтальной стороне трубы имели черную или темносерую окраску, вызванную, по-видимому, окислами железа. Так как отложение являлось в большинстве случаев бугорчатым, то определить его точную толщину было трудно. Отложение вдоль трубы имело толщину от нескольких сотых до нескольких десятых миллиметра и только лишь при опытах продолжительностью семь-восемь часов толщина слоя достигала одного миллиметра. В случаях, когда отложение было более развито (толщина отложения была больше), наблюдался от едва видимого до ясного гребень, который постепенно уменьшался по направлению к холодному концу трубы. У отложений, где толщина слоя была около миллиметра, хорошо наблюдалось слоистое строение отложения. Были видны три слоя: нижний черный, средний светлый и самый верхний серый слой. Два верхних слоя были клиновидные и образовывали типичное плотное отложение в его начальной стадии возникновения (схема 1 на рис. 6—5). Схема слоистого строения такого отложения представлена на рис. 7—2. Все слои были между собой крепко связаны, так что разделить их не удалось.

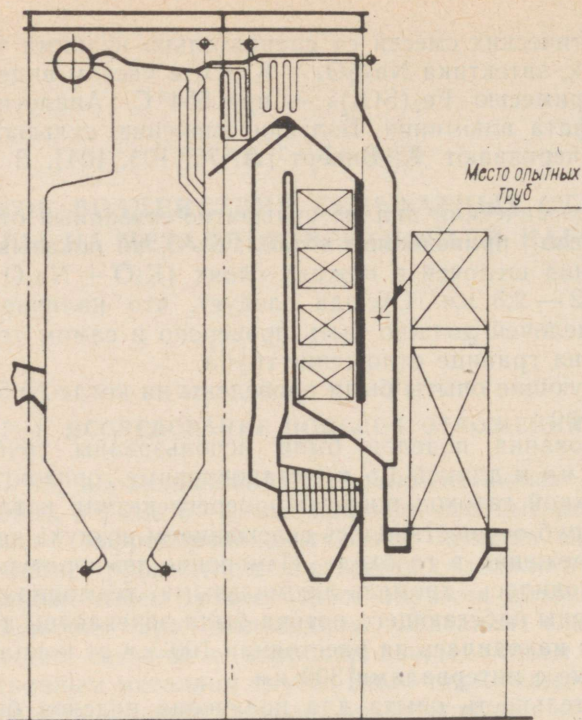


Рис. 7—1. Схема котла № 5 ТЭЦ Кохтла-Ярве с отпусным газоходом между пароперегревателем и водяным экономайзером.

Кроме плотного отложения на фронтальной части трубы, на задней ее стороне образовывалось рыхлое отложение летучей золы толщиной несколько сантиметров. Прочность этого отложения была небольшая и оно было слабо связано с металлом трубы.

Снятие отложений с труб производилось путем легкого постукивания молотком и при помощи шабера, стараясь предотвратить при этом возможность попадания металлической стружки в пробу.

Так как вещества для проб было мало, то исследование его состава проводилось, в основном, путем спектрального анализа. Недостатком спектрального анализа в данном случае является то обстоятельство, что наиболее яркие спектральные линии калия, который согласно данным исследования химического состава отложений летучей золы сланца-кукерсита является весьма важной составной частью плотных отложений, попадают в область спектра более  $7000 \text{ \AA}$  и поэтому не могут быть определены обыкновенным кварцевым спектрографом. Кроме того, содержание железа в пробах определялось при помощи фотоэлектрического

Средние показатели при опытах получения подслоя сульфатно-связанных отложений

№ п/п	Продолжительность опыта, ч	Температура газа, °С	Температура стенки трубы, °С			Средняя расчетная скорость газа, м/сек	Максимальная толщина отложения (на конце трубы), мм
			Расстояние термопары от конца трубы				
			100 мм	400 мм	700 мм		
1	1	637	600	575	549	13,9	~0,1
2	2	672	630	605	559	14,1	~0,1
3	3	655	610	589	563	14,7	~0,1
4	4	628	605	569	543	13,2	0,15
5	5	650	623	592	546	14,8	0,2
6	6	669	624	603	565	14,5	0,4
7	7	638	600	566	555	14,6	0,7
8	8	681	643	615	571	15,6	1,0
9	1	710	660	635	610	15,8	0,15
10	2	702	645	617	589	14,9	0,15
11	3	682	644	605	574	15,1	0,15
12	4	657	614	610	569	14,6	0,15
13	5	720	664	651	625	15,6	0,2
14	6	665	627	608	562	14,3	0,3
15	7	692	664	610	583	16,7	1,7
16	8	737	684	653	624	15,9	0,8

колориметра ФЭК-М, а для нескольких проб проводился обычный количественный химический анализ. Однако, из-за малого количества вещества, результаты химических анализов оказались ненадежными. Из более компактных отложений были изготовлены прозрачные шлифы, которые подвергались минералогическому исследованию.

Ниже приводятся основные данные вышеуказанных исследований.

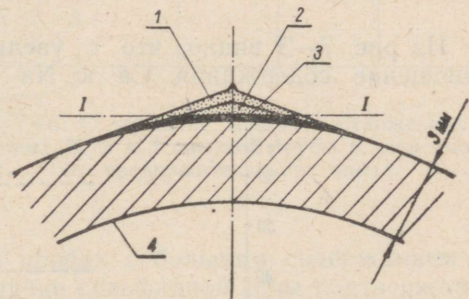


Рис. 7—2. Схема отложения на опытной трубе.

1 — верхний серый слой; 2 — средний светлый слой; 3 — темный слой; 4 — труба.  
1—1 — плоскость шлифа.

### а) Спектральный анализ отложений

Качественное определение линий элементов в спектрах проб показало, что во всех пробах имеются характерные линии элементов Са, Al, Si, Mg, Fe, Na и К, которые в разных соединениях с кислородом и

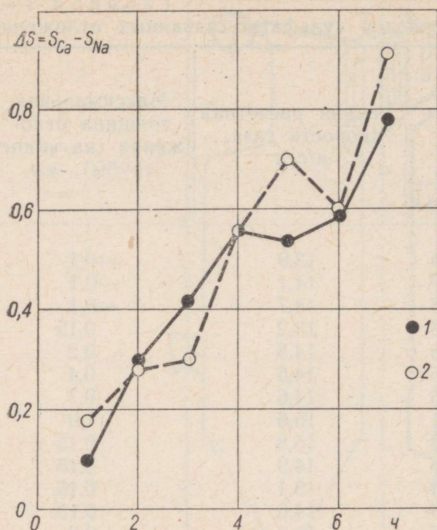


Рис. 7—3. Изменение разности почернения спектральных линий Ca и Na в зависимости от продолжительности опыта. 1 — опыты № 1 по 7; 2 — опыты № 9 по 15.

серой составляют основную массу летучей золы сланца-кукерсита. Были обнаружены также линии элементов Ge, Zn, Pb, Ti, Cu, Mn, Cr, Mo, As, Ni, Sn, Sr и Zr. Особое внимание было уделено определению ванадия, который обычно четко появляется уже при содержании порядка 0,01%. Однако лишь в спектрах некоторых проб были едва видные линии этого элемента на местах их наиболее яркой видимости.

На рис. 7—3 представлено изменение разности почернения спектральных линий Ca (3158,869 Å) и Na (3302,323 Å),  $\Delta s = s_{Ca} - s_{Na}$  в зависимости от продолжительности опыта. Разность почернения линий на фотопластинке  $\Delta s$  определялась микрофотометром МФ-2. Точки на рис. 7—3 соответствуют средним пробам с отрезка трубы длиной 400 мм (отрезки № 1, 2, и 3 на рис. 7—4).

Из рис. 7—3 видно, что с увеличением продолжительности опыта отношение содержания Ca к Na увеличивается. Это подтверждает,

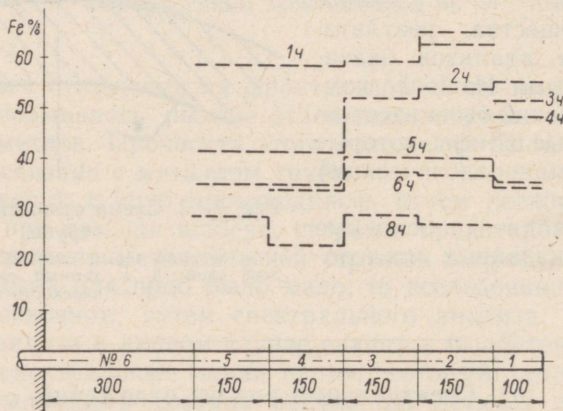


Рис. 7—4. Содержание железа в отложениях на разных участках опытной трубы при разной продолжительности опыта. Цифры на графиках — продолжительность опытов в ч.

что относительное содержание щелочей в тончайшем подслое значительно больше, чем в верхних слоях, где основной составной частью плотного сульфатно-связанного отложения является  $\text{CaSO}_4$ .

### б) Содержание железа в подслое

Данные о содержании железа в отложениях, полученные колориметрически, представлены графически на рис. 7—4 и 7—5. Эти данные показывают, что содержание железа высокое, 67,2—22,9% и уменьшается с продолжительностью опыта, т. е. с ростом отложения на трубе. По-видимому, самый нижний темный слой на трубе состоит, в основном, из разных соединений железа. Этот слой является магнитным. Судя по темной окраске слоя, магнитным свойствам, а также по содержанию других компонентов золы в отложении можно сделать вывод, что кроме  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в этом слое должно содержаться значительное количество  $\text{FeO}$  (вероятно в виде  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Возможно также наличие сульфидов и сульфатов железа, так как сумма компонентов отложения по химическому анализу, если количество железа вычислялось как  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в пробах с большим содержанием Fe значительно превышает 100%. Наличие сульфидной серы подтверждается качественным химическим определением иона  $\text{S}^{2-}$  в пробах, а также разницей между общей и сульфатной серой, которая по данным химических анализов доходила до 17%.

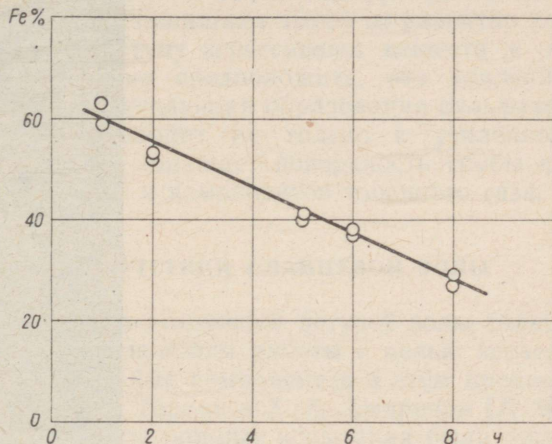


Рис. 7—5. Содержание железа в отложениях на участках № 2 и 3 опытной трубы в зависимости от продолжительности опыта.

### в) Минералогические исследования

Для определения оптических констант, входящих в отложения минералов, прозрачные шлифы оказались мало пригодными из-за малых размеров отдельных зерен. На рис. 7—6 представлен шлиф пробы № 14, изготовленный согласно схеме на рис. 7—2. В центральной части шлифа виден нижний черный непрозрачный слой, далее прозрачный, сравни-

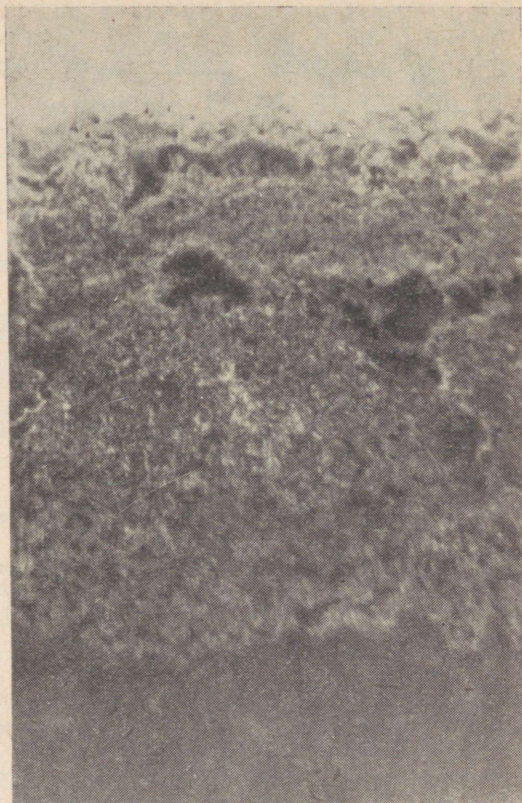


Рис. 7—6. Шлиф разреза по слоям отложения (сечение I—I на рис. 7—2).

тельно крупнозернистый слой и, наконец, самый верхний, особенно мелкозернистый слой. Изучение шлифов показало следующее: граница между темной частью и прозрачной частью шлифов извилистая, но весьма резкая. Светлые участки состоят из весьма мелких анизотропных тел и, вероятно, в основном из кристалликов ангидрита  $\text{CaSO}_4$ . Данные определения оптических показателей прозрачного материала этих проб в виде порошка были приведены в разд. 4—2.

#### г) Выводы

Образовавшиеся на опытных трубах отложения имели явно слоистый характер, притом нижний слой (или т. н. подслой), толщиной менее 0,1 мм, состоял в основном из разных соединений железа и имел повышенное содержание щелочных металлов. Основным цементирующим веществом верхних слоев является  $\text{CaSO}_4$ . При этом наличие более

крупнозернистого среднего и мелкозернистого верхнего слоев может быть объяснено условиями инерционного осаждения частиц золы.

Относительно повышенное содержание в подслое твердых отложений щелочей и продуктов коррозии железа показывает, что соединения щелочей являются связывающим материалом между поверхностью нагрева и отложением, состоящего в основном из сульфата кальция.

Отсюда вытекает также, что соединения щелочных металлов летучей золы оказывают сильное коррозионное воздействие на металл поверхностей нагрева. Однако, уменьшением относительного содержания железа в отложениях с увеличением продолжительности опыта и толщины плотного отложения показывают, что связанные сульфатом кальция плотные верхние слои отложения защищают трубу от развития коррозии, препятствуя, по-видимому, доступу агрессивных веществ к поверхности трубы. Ввиду этого можно предположить, что усиленная очистка поверхностей нагрева, не допускающая образования сульфатно-связанных плотных отложений, приводит не только к усиленному механическому износу труб, а также обнажает поверхность трубы для доступа агрессивных соединений золы и компонентов топочного газа.

#### 7—2. КОРРОЗИЯ СТАЛИ В ПРИСУТСТВИИ СЛАНЦЕВОЙ ЗОЛЫ

В связи с коррозионным влиянием отложений летучей золы сланца-кукерсита на металл труб были предприняты работы с целью исследования роли золы сланцев и ее отдельных компонентов в этом процессе, которую в основном выполняли Б. К. Торпан и Х. Х. Хыдрейрв [Л. 60].

Для сокращения длительности коррозионные испытания были проведены на стальных опилках, имеющих сравнительно большую удельную поверхность. Опилки просеивались и для опытов были использованы фракции между ситами 100 и 20 мк. Сталь во всех опытах была марки 35, содержащая 0,32% С, 0,83% Мп и 0,02% S. Навеска смеси металла и золы выдерживалась при определенной температуре в фарфоровом тигле в электрической муфельной печи. После охлаждения было определено остаточное некорродированное металлическое железо. Определение количества непрореагировавшего железа производилось по количеству водорода, выделяющегося при обработке смеси 10%-ой соляной кислотой. Водород окисляли окисью меди, образующаяся вода поглощалась хлористым кальцием и взвешивалась. Недостатком описанной методики определения металлического железа в смеси с золой является неизбежная ошибка из-за окисляющегося воздействия находящегося в золе и продуктах коррозии  $Fe_2O_3$ , вследствие чего количество водорода несколько снижается. Эта ошибка достигает нескольких процентов и увеличивается с повышением содержания трехвалентного железа в смеси. Все же полученные результаты дают возможность сравнения влияния различных веществ, в том числе сланцевой золы, на коррозию стали.

а) Опыты для выяснения коррозионной активности золы сланца-кукерсита и ее отдельных компонентов

Первая серия опытов была предпринята для выяснения вопроса, участвует ли сланцевая зола непосредственно в процессе коррозии стали. Для этого в тигли были отвешены следующие материалы:

- 1) Стальные опилки;
- 2) Стальные опилки в смеси с золой сланца-кукерсита;
- 3) Стальные опилки в смеси с силикагелем;
- 4) Стальные опилки в смеси с окисью кальция;
- 5) Стальные опилки в смеси с окисью магния;
- 6) Стальные опилки в смеси с  $\text{CaSO}_4$ .

Соотношения количеств примеси и металла при опытах была в пределах 2,0 : 1 — 2,2 : 1. Зола сланца-кукерсита, взятая из циклонов котлов ТЭЦ Кохтла-Ярве, имела следующий состав: потеря при прокаливании 2,1%,  $\text{SiO}_2$  31,9%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  7,9%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4%,  $\text{CaO}$  38,7%,  $\text{MgO}$  2,7%,  $\text{SO}_3$  4,6%,  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  (по разности) 8,1%. Добавки силикагеля,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  были сделаны с целью получения представления о возможном влиянии кислых и основных компонентов сланцевой золы на коррозию стали. Можно было предположить, что какая-нибудь из примесей (например  $\text{SiO}_2$  или  $\text{CaO}$ ) будет играть роль инертного материала в отношении коррозии, только затрудняющего доступ кислорода к металлу.

Результаты опытов, приведенные в табл. 7—2, служат доказательством о наличии коррозионного влияния сланцевой золы на сталь при 500—600° С. Сталь в смеси с золой корродировалась в значительно большей степени, чем без добавки золы, несмотря на сравнительно более легкую доступность кислорода в последнем случае. Данные табл. 7—2 доказывают также, что  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{CaSO}_4$  не являются причиной интенсивной коррозии стали. Некоторые опыты, проведенные в атмосфере  $\text{CO}_2$ , показывают, что коррозия под влиянием сланцевой золы в атмосфере  $\text{CO}_2$  сравнима с коррозией в воздухе.

Таблица 7—2

Коррозия стали в присутствии золы сланца-кукерсита,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{CaSO}_4$ .

Длительность выдержки, ч	Температура, °С	Газовая среда	Весовое отношение добавка: сталь:	Осталось металлического железа в % от исходного					
				сталь без примеси	сталь + зола	сталь + $\text{SiO}_2$	сталь + $\text{CaO}$	сталь + $\text{MgO}$	сталь + $\text{CaSO}_4$
2,5	500	воздух	2,2	90,6	75,5	85,7	89,0	89,6	—
2,5	500	$\text{CO}_2$	2,0	86,8	80,0	87,9	—	—	—
2,5	600	воздух	2,1	71,6	48,7	79,0	78,1	—	74,3
5,0	600	„	2,1	69,3	38,2	—	—	—	70,5
7,5	600	„	2,1	69,0	25,8	—	—	—	67,1

## б) Влияние двойных сульфатов

Следующая серия опытов была предпринята для выяснения коррозионной активности некоторых двойных сульфатов. Для получения смесей смешивали безводные соли, например  $\text{CaSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$  в количествах, соответствующих молекулярным весам. Результаты опытов приведены в табл. 7—3, которые показывают, что присутствие  $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2$  не влияет на ход коррозии стали, а присутствие  $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  значительно ускоряет коррозию при  $600^\circ\text{C}$ . Окислителем железа в случае действия двойных сульфатов может быть ион  $\text{SO}_4^{2-}$ , или образующийся вследствие относительно меньшей термической стойкости этих солей серный ангидрид  $\text{SO}_3$ , действующий очень агрессивно.

Таблица 7—3  
Коррозия стали в присутствии двойных сульфатов

Длительность выдержки, ч	Температура, $^\circ\text{C}$	Газовая среда	Весовое отношение добавка стали	Осталось металлического железа в % от исходного				
				сталь без примеси	сталь + $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2$	сталь + $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$	сталь + $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	сталь + $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3 + \text{KAl}(\text{SO}_4)_2$
2,5	600	воздух	1,9	71,0	71,9	41,7	62,4	52,9

С целью установления присутствия в золе сланца-кукерсита двойных сульфатов, было предпринято рентгенографическое исследование (было выполнено Г. А. Метсом). Путем спекания соответствующих сульфатов в определенных молекулярных соотношениях были изготовлены синтетические  $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ , рентгеновые спектры которых были взяты в камерах диаметром 202 мм кобальтовым излучением. В равных условиях были сделаны снимки золы. На снимке препарата  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  имелись только очень слабые линии и очень сильный фон, что доказывает, что препарат главным образом находился в аморфном состоянии. Ввиду этого нельзя было идентифицировать его в золе. Снимок золы имеет также сильный фон, на котором, однако, ясно выделялись линии. Как видно из табл. 7—4, хорошее совпадение линии дает препарат  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ . Только линии № 3, 14, 31 и 35 дают расхождение немного больше допустимой ошибки измерения пленки. Однако, эти линии не принадлежат к сильнейшим и они

Совпадение линий рентгеновских спектров препарата  $KAl(SO_4)_2$  и летучей золы сланца-кукерсита

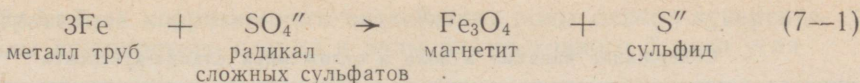
Более сильные линии $KAl(SO_4)_2$			Соответствующие линии золы		
№ п/п	Интенсивность линий (на глаз)	$\sin \theta$	№ п/п	Интенсивность линий (на глаз)	$\sin \theta$
2	сильная	2219	в	очень слабая	2212—2229
3	„	2278	—	—	—
5	очень сильная	2516	2	слабая	2509
8	„	3185	5в	очень слабая	3193
13	„	3843	11	очень сильная	3815
14	сильная	4003	(12)	очень слабая	(3933)
18	„	4965	17	слабая	4994—5006
24	„	5921	20	очень слабая	5895
25	„	6239	22	слабая	6247—6239
28	очень сильная	6592	24	очень слабая	6567
31	средняя	7187	(25)	слабая	(7015)
35	сильная	7987	—	—	—
36	„	8214	29	сильная	8147—8160
37	очень сильная	8426	31	очень сильная	8345—8365

могут быть на снимке золы слишком слабые. Линии других препаратов не дали достаточной совпадаемости с линиями золы.

Совпадение большого количества линий на снимках золы и  $KAl(SO_4)_2$  показывает с большой вероятностью наличие в золе сланца-кукерсита этого соединения.

Учитывая также повышенное содержание щелочей в подслое отложения на границе отложение-труба, показанное в раз. 7—1, можно заключить, что легкоплавкие двойные сульфаты щелочных металлов с Al и Fe, в т. ч. в первую очередь  $KAl(SO_4)_2$  являются причиной действия золы на металл при повышенных температурах (порядка 500—600° С).

В последние годы, в связи с обнаружением значительной наружной коррозии пароперегревателей котлов с высокими параметрами пара, работающих на американских среднезападных каменных углях, в США были поставлены также работы по исследованию коррозионного влияния сложных сульфатов щелочных металлов на металл поверхностей нагрева [Л. 105, 106]. У. Нельсон и К. Кайн [Л. 105] пришли также к заключению, что в условиях высоких температур, при которых эксплуатируются трубы современных пароперегревателей, сложные сульфаты сами вызывают коррозию сталей, в т. ч. стали, содержащей 18% Cr и 8% Ni. Ими были проведены лабораторные опыты, при которых металлы подвергались воздействию расплавленных  $KAl(SO_4)_2$  и  $K_3Fe(SO_4)_3$ , вследствие чего они покрывались слоем магнетита ( $Fe_3O_4$ ) и сульфидов. Аналогичный слой был обнаружен на трубах пароперегревателя. На основании этого авторы считают, что сущность процесса коррозии можно выразить следующим равенством:



Указанные авторы приводят интересные лабораторные данные (рис. 7—7) о скорости коррозии сталей Т 22 (низкохромистая ферритная сталь, 2,25% Cr и 1% Mo) и 321 (нержавеющая сталь, 18% Cr и 8% Ni) под влиянием жидких сульфатов в атмосфере топочного газа обычного состава: 15% CO<sub>2</sub>, 3,6% O<sub>2</sub> и 0,25% SO<sub>2</sub>. При этом начало коррозии при температуре около 500°С объясняется плавлением сульфатов, а прекращение коррозии при температуре около 720—760°С — разложением их при более высоких температурах.

### в) Вопросы ванадиевой коррозии

Предположение о наличии ванадиевой коррозии в случае сжигания сланца-кукерсита было выдвинуто А. В. Кожевниковым [Л. 107]. По его данным зола сланца-кукерсита содержит 0,1—0,12% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, которая, конденсируясь на поверхностях нагрева, может оказаться переносчиком кислорода к металлу. Поскольку ранее проведенные исследования состава сланцев эстонского месторождения не обнаружили столь высокого содержания ванадия, то Б. К. Торпаном было предпринято количественное определение его по методу Сэнделя [Л. 60]. Результаты этих определений, представленные в табл. 7—5, значительно ниже результатов А. В. Кожевникова, согласно которым содержание ванадия V = 0,05 — 0,07%. Ю. Л. Халдна [Л. 22] исследовал содержание ванадия, пользуясь методом Виноградова, а также спектрографическим методом. Результаты Ю. Л. Халдна близки результатам Б. К. Торпана.

При оценке возможности каталитического воздействия ванадия золы сланцев на коррозию железа играет роль не только количественное содержание его. Первостепенную важность имеет вопрос, в виде какого соединения находится ванадий в золе. Зола сланца-кукерсита имеет основной характер вследствие относительно большого содержания окиси кальция, но содержит и окислы железа, алюминия, силикаты и алюмосиликаты этих металлов, а также сульфаты кальция и калия. Ванадий

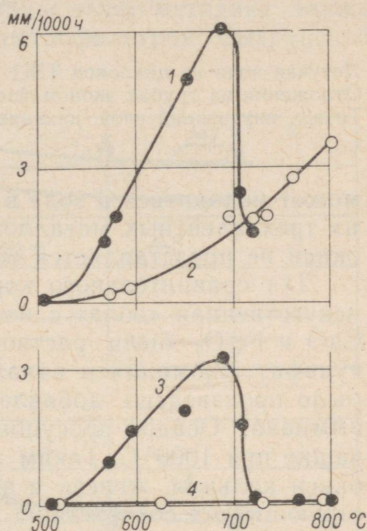


Рис. 7—7. Интенсивность коррозии стали в газовой среде и в среде жидких сульфатов [Л. 105].

1 — сталь Т22 в газовой среде в присутствии жидких сульфатов; 2 — то же, только газовая среда; 3 — сталь марки 321 в газовой среде в присутствии жидких сульфатов; 4 — то же, только газовая среда.

## Содержание ванадия в золе и сложениях сланца-кукерсита

Проба	Содержание ванадия, V %
Летучая зола-из циклонов ТЭЦ Кохтла-Ярве	0,005
Отложения на трубах экономайзера ТЭЦ Кохтла-Ярве, наружный слой	0,003
То же, внутренний слой, находящийся непосредственно на металле	0,006

может находиться в золе в виде ванадата кальция или ванадата одного из трехвалентных металлов, его нахождение в виде свободной пятиокиси не представляется возможным из-за основной среды.

Для сравнительного коррозионного исследования была изготовлена искусственная «зола» с некоторым содержанием ванадия. Для этого  $\text{CaO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  были растворены в азотной кислоте, затем добавлены сульфат алюминия и ванадиевая кислота в виде раствора. Осаждение было произведено добавлением избытка щавелевой кислоты и затем аммиака. Осадок просушивался и затем прокачивался в платиновой чашке при  $1000^\circ\text{C}$ . Таким образом была получена смесь, содержащая окиси кальция, железа и алюминия в отношениях, примерно соответствующих их содержанию в летучей золе сланца-кукерсита, но с присадкой ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5 = 0,11 - 0,17\%$ , т. е. приблизительно в 10—20 раз больше действительного содержания его в золе.

Исследование коррозионного воздействия было проведено по той же методике, как и в предыдущих опытах. Навеска стальных стружек смешивалась с приблизительно двухкратным весовым количеством смеси, полученной описанным выше образом. Для сравнения параллельный опыт проводился со смесью, идентичной по содержанию всех остальных компонентов, но без содержания ванадия. Так как в литературе имеются указания на повышенную агрессивность золы, содержащей, кроме ванадия, сульфаты [Л. 108], то к другой смеси были примешаны также еще сульфаты калия и кальция. Результаты опытов показали, что содержание ванадия, даже значительно превышающее содержание его в сланцевой золе, не обуславливает ускоренной коррозии при  $500-600^\circ\text{C}$ .

Таким образом, предположения о ванадиевой коррозии не подтвердились опытами. На основе проведенного исследования Б. К. Торпан предполагает, что ванадиевая коррозия имеет место только в случае, когда одним из компонентов золы является свободная пятиокись ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Это возможно в случае некоторых жидких топлив, зола которых относительно богата ванадием. Действительно, описанные в литературе случаи ванадиевой коррозии обнаружены именно при использовании жидкого топлива.

### г) Сравнение коррозионного воздействия золы сланца-кукерсита, золы кашпирского сланца и золы подмосковного бурого угля

Для сравнения с коррозионным воздействием летучей золы сланца-кукерсита были проделаны опыты по описанной выше методике также с золой кашпирского сланца, взятой из электрофильтров Сызранской ТЭЦ, и с золой подмосковного бурого угля, составы которых представлены в табл. 5—6.

Результаты опытов с золой кашпирского сланца в атмосфере воздуха представлены на рис. 7—8. Эти опыты показывают, что зола кашпирского сланца играет практически роль инертного материала, в то время как присутствие золы сланца-кукерсита сильно ускоряет коррозию стали.

Это может быть объяснено меньшим содержанием в золе кашпирского сланца щелочей ( $K_2O + Na_2O = 3,3\%$ , против  $8,1\%$  в золе сланца-кукерсита), а, в особенности, меньшей степенью разложения минералов, содержащих щелочные металлы (ортоклаз, слюды). Как уже отмечалось в разд. 4—3, это вполне вероятно вследствие низкого температурного уровня в топках при сжигании кашпирского сланца и подтверждается также характером сульфатно-связанных отложений.

С целью выяснения начала коррозионного влияния золы сланца-кукерсита, сравнительные опыты с золой подмосковного угля, взятой из электрофильтров Черепетской ГРЭС, были проведены при температурах 400, 450, 500 и 600° С. Результаты этих опытов представлены графически на рис. 7—9.

Из рис. 7—9 видно, что уже при температуре 450° С заметно некоторое коррозионное влияние золы сланца-кукерсита, однако, ввиду возможных ошибок при определении количества некорродированного железа в пробах, это отклонение может быть результатом методических

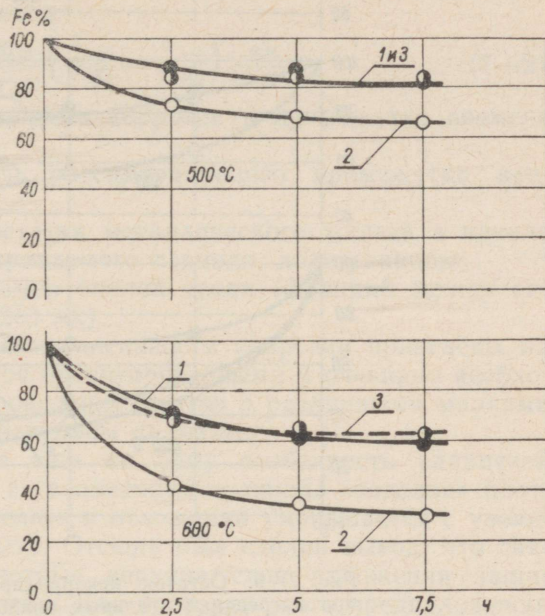


Рис. 7—8. Остаток некорродированного железа при нагревании стальных опилок в чистом виде (1) и в смесях с золой сланца-кукерсита (2) и с золой кашпирского сланца (3), в атмосфере воздуха.

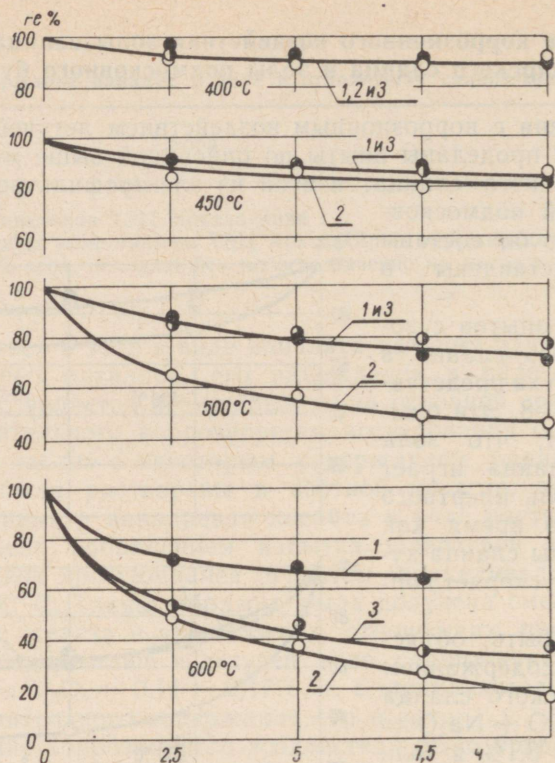


Рис. 7—9. Остаток некорродированного железа при нагревании стальных опилок в чистом виде (1) и в смесях с золой сланца-кукерсита (2) и с золой подмосковного бурого угля (3).

погрешностей. Зола подмосковного угля является в отношении коррозии инертным материалом при температурах до 500° С (включительно), но уже при 600° С у нее обнаруживается заметное коррозионное воздействие на железо. Последнее несколько менее интенсивное, чем воздействие золы сланца-кукерсита при той же температуре. Зола подмосковного угля значительно беднее сульфатами и щелочами, но в небольшом количестве они все же имеются ( $SO_3 = 0,3\%$ ,  $K_2O + Na_2O$  по разности = 1,1%). Следовательно, не исключена возможность образования жидкой фазы сложных сульфатов между температурами 500—600° С.

Из рис. 7—8 и 7—9 видно, что скорость коррозии меняется по времени. В начале опыта, когда воздействию коррозии подвергается чистая поверхность стали, скорость коррозии в несколько раз больше, чем после истечения 2—3 часов, при наличии уже корродированных поверхностных слоев металла. Отсюда следует, что особо интенсивная корро-

зия поверхностей нагрева должна иметь место в случае, когда интенсивная очистка или абразивное воздействие летучей золы удаляет коррозионные слои металла, обнажая при этом чистую металлическую поверхность.

На основе данных о потере в весе чистого железа можно приблизительно высчитать интенсивность коррозии в мм/1000 ч по формуле, выведенной на основе предположения, что опилки стали, используемые при опытах, имели форму кубиков:

$$I_{\tau_1 \dots \tau_2} = \frac{500 d}{\tau_2 - \tau_1} \left( \sqrt[3]{g_1} - \sqrt[3]{g_2} \right) \frac{\text{мм}}{1000 \text{ ч}}, \quad (7-2)$$

где  $I_{\tau_1 \dots \tau_2}$  — средняя интенсивность коррозии в промежутке времени  $\tau_1 - \tau_2$ ;

$\tau_1$  и  $\tau_2$  — начало и конец рассматриваемого промежутка времени, ч;

$g_1$  и  $g_2$  — относительные остатки металлического железа в начале и конце рассматриваемого периода, доли единицы;

$d \approx 0,15$  мм — средний размер опилок стали (фракций между ситами 100 и 200 мк).

Соответствующие данные об интенсивности коррозии приведены на рис. 7—10. Эти данные являются ориентировочными и очевидно необходимо их уточнение, а также проведение опытов с различными марками стали при расширенном температурном диапазоне.

Следует обратить внимание еще на одну особенность сланцевой золы. Из рис. 7—5 видно, что с увеличением толщины «подслоя» плотного отложения содержание железа в отложении уменьшается с увеличением продолжительности опыта. Отсюда был сделан вывод, что связанные сульфатом кальция плотные верхние слои отложения защищают трубы от развития коррозии. Для проверки этого предположения были проведены некоторые коррозионные опыты в атмосфере воздуха с примесью сернистого газа. Через электродпечь, куда помещались навески стали в смеси с золой, продувался воздух с добавкой сернистого газа. Результаты опытов приведены на рис. 7—11. Воспроизводимость этих опытов была плохая и, в связи с этим, результаты имеют некоторый элемент случайности. Однако, несмотря на это обстоятельство, ясно видно, что в атмосфере, содержащей  $\text{SO}_2$ , количество некорродированного железа оказывается в смеси с золой сланца-кукерсита наибольшим, в то время как в атмосфере воздуха зола этого сланца сильно ускоряла коррозию. Это объясняется происходящей под действием сернистого газа сульфатизацией золы, главным образом образованием сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$ . При этом образуется более или менее плотная корка, защищающая металл от действия газа. Зола подмосковного угля, практически не содержащая извести ( $\text{CaO} = 1,0\%$  против  $38,7\%$  в золе сланца-кукерсита), не сульфатизируется и не затвердевает в атмосфере  $\text{SO}_2 +$  воздух (см. гл. 5) и поэтому не защищает металл от действия сернистого газа.

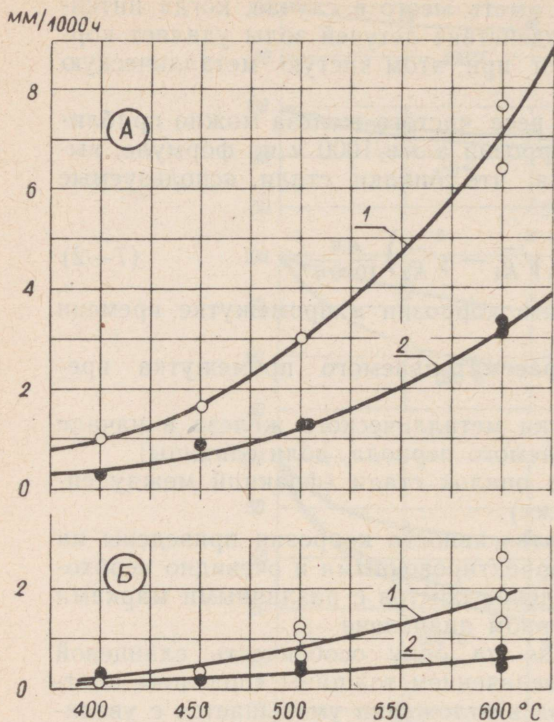


Рис. 7—10. Средняя интенсивность коррозии стали марки 35 в атмосфере воздуха в промежуточных временах: 0—2,5 ч (А), 2,5—5 и 5—7,5 ч (Б) от начала опытов.

1 — сталь в смеси с золой сланца-кукерсита;  
2 — сталь без примеси.

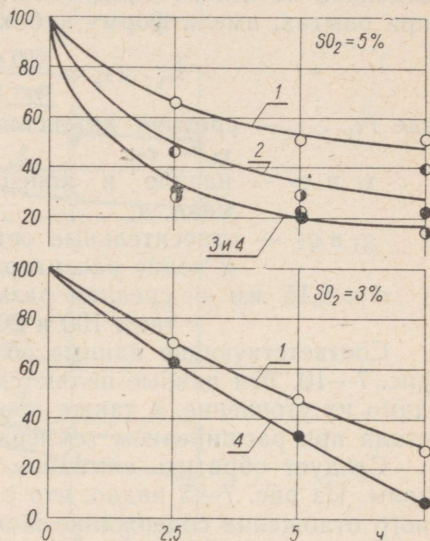


Рис. 7—11. Коррозия стали в атмосфере воздуха + SO<sub>2</sub> в присутствии разных зол при температуре 500° С.

1 — сталь с золой сланца-кукерсита;  
2 — сталь с золой кашпирского сланца;  
3 — сталь с золой подмосковного бурого угля; 4 — сталь без примеси золы.

Таким образом, результаты опытов в среде SO<sub>2</sub> + воздух подтверждают выводы, приведенные в конце разд. 7—1 о том, что усиленная очистка (обдувка и т. п.) поверхностей нагрева или другие причины, не допускающие образования сульфатно-связанных плотных отложений, должны привести к сильной коррозии труб.

### 7—3. КОРРОЗИЯ ТРУБ ПАРОПЕРЕГРЕВАТЕЛЯ ПРИ СЖИГАНИИ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

Коррозия труб пароперегревателя была обнаружена в 1959 году в котлах ТП-17. Котлы имеют ширмовый пароперегреватель из труб 12ХМФ, дающий температуру перегрева 540° С. Коррозия имела место только на трубах, случайно выступающих из-за температурных расши-

рений из плоскости ширм в районе выдвижных обдувочных аппаратов ОПК-9 (рис. 7—12). Максимальная скорость коррозии, оцененная по глубине коррозионных повреждений (рис. 7—13 и 14), имела место на последних по ходу пара ширмах и доходила местами до 2—2,5 мм за 1000 ч работы. Обдувка ширм производилась паром, примерно через каждые 4 часа работы.

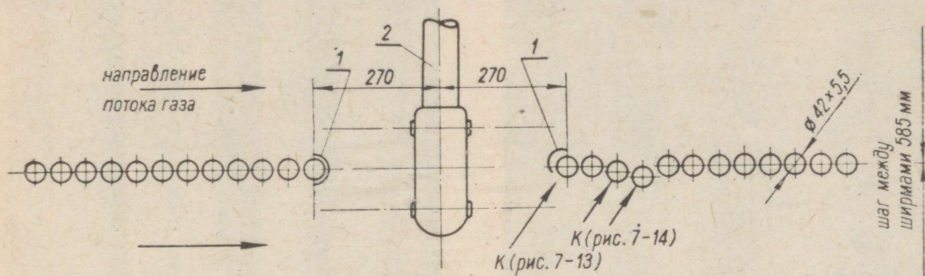


Рис. 7—12. Схема расположения мест коррозионных повреждений на ширмовом пароперегревателе котла ТП-17.

К — места коррозионных повреждений.

1 — защитные накладки на трубах в районе обдувочных аппаратов; 2 — головка обдувочного аппарата ОПК-9.

Трубы, не подвергнутые коррозионным повреждениям, были покрыты, в основном, слоем плотных сульфатно-связанных отложений, толщиной до нескольких миллиметров. Местами трубы были покрыты также более толстым, но одновременно значительно более рыхлым слоем золы. Состав плотных отложений характеризуется содержанием  $\text{CaSO}_4$  до 38,5% и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в пределах 11—25%.

Места, подвергнувшиеся коррозии, оказались отчасти очищенными до металлического блеска (влияние обдувки) или имели на дне коррозионных выемок и углублений тонкий, плотно связанный с металлом, налет толщиной не более десятых долей миллиметра. Химический анализ этого налета приведен в табл. 7—6. По балансу катионов и анионов растворимой в воде части отложения видно, что это отложение содержит значительное количество различных сульфатов:  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (ок. 18%),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (ок. 7%),  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\leq 6,7\%$ ) и  $\text{CaSO}_4$  (ок. 1%), а также около 54,5% окислов железа и некорродированного железа.

Наличие сложного «букета» сульфатов показывает на реальную возможность наличия в слое комплексных сульфатов, коррозионно действующих на железо.

Наличие некорродированного железа и содержание окислов железа в слое установлено приближенно по разнице:

$$100 - (\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{потеря при прокал.} + \text{Fe}) = \text{кислород в окислах железа \%}. \quad (7-3)$$

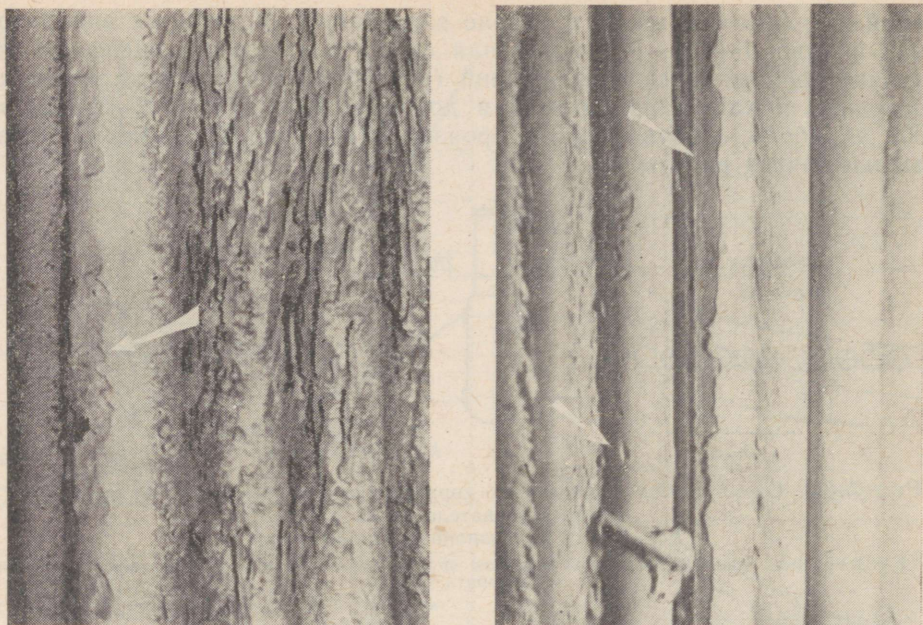


Рис. 7—13 и 14. Коррозионные повреждения на трубах ширмового пароперегревателя котла ТП-17.

При этом возможно, что некоторая небольшая часть железа находится в слое в виде сульфидов. Можно также предположить, что попадание некорродированного железа в отложение обусловлено несколько более интенсивным развитием процесса коррозии в плоскостях между кристаллами, как это усматривается из фотографий микрошлифов, приведенных в работе Седора, Дийля и Барнгарта [Л. 106]. При удалении с трубы отложения вместе с корродированным железом удаляются и те кристаллы некорродированного железа, связи которых были разрушены коррозией.

В данном случае наличие коррозионного действия сложных сульфатов подтверждается еще тем обстоятельством, что защитные накладки труб, расположенные в зоне температур газов около  $1000^{\circ}\text{C}$ , значительно меньше подвергались коррозии, чем незащищенная накладкой поверхность этой же трубы (рис. 7—12 и 7—13). Объясняется это тем, что температура разложения  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  равна  $770^{\circ}\text{C}$ , вследствие чего возможность образования вышеуказанных комплексных сульфатов на поверхности накладки исключена. Это подтверждается также опытами Нельсона и Кайна, установивших прекращение коррозионного действия сложных сульфатов при температурах выше  $720\text{—}760^{\circ}\text{C}$  [Л. 105].

## Химический анализ усредненной пробы налетов из коррозионных углублений на трубах пароперегревателя, в %

Компонент	Вся проба	Растворимая в воде часть
Потеря при прокаливании	1,03	—
SiO <sub>2</sub>	1,42	0,87
CaO	5,32	4,41
MgO	1,43	1,27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,90	3,14
Оксиды железа и металлическое железо	53,35	—
SO <sub>3</sub> сульфат	17,27	16,90
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	13,28	12,76
ИТОГО:	100,0	39,35

## 7—4. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О МЕХАНИЗМЕ КОРРОЗИИ И НЕКОТОРЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ ПО ЕЕ ПРЕДОТВРАЩЕНИЮ

## а) Схема процесса коррозии

На основе описанных выше опытов можно представить схему процесса коррозии поверхностей нагрева котлов, происходящей под влиянием золы сланца-кукерсита. Отметим однако, что представленная ниже схема является в настоящее время в некоторых ее частях еще весьма гипотетической, так как из-за новизны вопроса проведенные опыты не дают достаточно исчерпывающих объяснений всех сторон этого сложного механизма.

1) Агрессивное действие золы сланца-кукерсита на металл котельных труб вызвано, в основном, образованием  $KAl(SO_4)_2$  и  $Na_3Al(SO_4)_3$ , а также, возможно, и образованием  $(K, Na)_3Fe(SO_4)_3$ . При этом наличие  $(K, Na)_3Fe(SO_4)_3$  в сланцевых котлах опытами не установлено, однако, ввиду малой термической стойкости сульфата железа (разлагается около 540° С) образование  $(K, Na)_3Fe(SO_4)_3$  возможно лишь при более низких температурах, не охваченных изложенными выше исследованиями.

2) Предпосылкой образования сложных сульфатов калия и натрия является достаточно высокая температура в топке, обеспечивающая разложение содержащих K и Na минералов: гидрослюда и ортоклаза.

Образование этих соединений может иметь место на базе продуктов разложения минералов в потоке газа при умеренных температурах. При высоких температурах газа, выше температуры разложения сульфатов их образование может произойти непосредственно на поверхностях нагрева.

3) Сложные сульфаты образуют при температурах порядка  $500^{\circ}\text{C}$  и выше жидкую фазу. Последняя является катализатором при окислении железа. Ион  $\text{SO}_4^{2-}$  окисляет железо в магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Образующийся при этом ион  $\text{S}^{2-}$  регенерируется под влиянием кислорода топочного газа снова в  $\text{SO}_4^{2-}$  и, таким образом, тончайшая пленка жидких сульфатов на поверхности железа может корродировать неограниченное количество железа. Об этом свидетельствуют большее содержание корродированного железа по сравнению с содержанием агрессивных компонентов золы в отложениях и то обстоятельство, что в смеси стали с золой, содержащей сульфаты всех видов (в т. ч. в основном нейтральный  $\text{CaSO}_4$ ) в пределах от 15,3 г (в пересчете  $\text{SO}_3$  на  $\text{CaSO}_4$ ) до 20 г (в пересчете  $\text{SO}_3$  на  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) на 1 кг железа, корродирует значительное количество железа за весьма короткий срок (например, в течение 10 ч при  $600^{\circ}\text{C}$  более 80%, как видно из рис. 7—9).

4) Возможно также, что указанный процесс коррозии может иметь место на трубах, имеющих температуру стенки ниже температур плавления сульфатов. При наличии в газе жидких частичек сульфатов, последние могут прикасаться к такой поверхности в жидком состоянии, если их перегрев относительно температуры затвердевания является достаточно высоким. Поскольку охлаждение частиц происходит, в основном, в ламинарном пограничном слое на поверхности, то наибольшую возможность для коррозии представляют места, где отсутствует пограничный слой газа (например, лобовая образующая одиночной или расположенной в шахматном порядке трубы).

5) Образовавшиеся на трубах связанные с  $\text{CaSO}_4$  отложения нейтрализуют влияние сложных сульфатов на металл поверхностей нагрева и защищают трубы от коррозии.

6) Коррозия высокотемпературных поверхностей нагрева ускоряется частыми остановками котла, т. к. при охлаждении поверхностей нагрева происходит разрушение плотных защитных отложений и частичное падение их с труб вместе с корродированным слоем металла.

## б) О мероприятиях предотвращения коррозии

Приведенная выше приближенная схема процесса коррозии поверхностей нагрева под влиянием золы сланца-кукерсита позволяет сделать ряд выводов о способах предотвращения или ограничения этой коррозии.

1) Основным мероприятием защиты высокотемпературных труб от интенсивной золовой коррозии является их работа под постоянным слоем сульфатно-связанных отложений. Методы очистки должны быть такими, чтобы плотные корки отложений на фронтальных участках труб не разрушались. Отсюда следует, что при работе поверхности нагрева при скорости газа ниже первой критической скорости  $\omega_{\text{крI}} = 8\text{—}11 \text{ м/сек}$  (рис. 6—13 и 6—6) при наладке котла следует найти оптимальные усло-

вия очистки (обдувки, вибрационной или дробевой очистки), обеспечивающие образование на трубах слоя плотных отложений с минимальной скоростью роста.

2) Защита труб вблизи обдувочных приборов накладками. Согласно опытам Нельсона и Кайна [Л. 105], при температурах несколько выше температуры разложения  $Al_2(SO_4)_3$  ( $770^\circ C$ ) весьма эффективной защитой высокотемпературных ширм пароперегревателя от влияния жидких сульфатов оказалось применение накладок из тонкой нержавеющей листовой стали, неплотно прилегающих к трубам. Из-за наличия зазора между трубой и накладкой температура последней оказывалась выше предела существования сложных сульфатов и тем самым прекращалась и коррозия накладок.

3) Защита труб коррозионностойкими покрытиями.

4) При недостаточной высокой температуре стенки трубы, не обеспечивающей образования связанных отложений на ее фронтальной части, возможность коррозии под влиянием жидких сульфатов устраняется расположением таких поверхностей нагрева в зону, где температура газа ниже температуры застывания сульфатов, т. е. порядка  $500^\circ C$  и ниже. Представляется также возможным создать более благоприятные условия для образования связанных отложений при более низких температурах стенки путем осаждения крупных частиц летучей золы из потока газа в специальных золоулавливающих бункерах.

5) Вопросы золовой коррозии и прочного связывания отложений с трубами при сжигании сланца-кукерсита могут быть положительно решены снижением максимальных температур в топке котла до уровня, обеспечивающего неразложение содержащих калий и натрий минералов (ортоклаза и гидрослюд). Такой температурный предел для сланцевых топок в настоящее время опытами не установлен, однако на основе температур разложения указанных минералов можно предположить, что максимальная температура при пылевидном сжигании сланца-кукерсита с этой точки зрения не должна превышать  $1100-1150^\circ C$ .

Интенсификация коррозии стали под влиянием сланцевой золы с повышением температуры металла (рис. 7—10) приводит к выводу, что для успешного развития энергетики на базе сланца-кукерсита, связанной с повышением параметров пара, необходимо всестороннее дальнейшее исследование процессов золовой коррозии и мероприятий её предотвращения.

## ТЕПЛОВОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ПЛОТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ НА ТРУБАХ

### 8—1. ОПЫТЫ С ТРУБАМИ ПРИ СМЕШАННОМ ПОПЕРЕЧНО-ПРОДОЛЬНОМ ОМЫВАНИИ

В главе 6 было показано, что с точки зрения чистоты наиболее благоприятной является продольно оmyаемая поверхность нагрева.

Так как на входе и выходе из газохода, где размещена продольно оmyаемая поверхность нагрева, практически неизбежно наличие поперечно или косо оmyаемых участков труб, то представляло интерес исследование загрязнения труб при смешанном поперечно-продольном оmyвании [Л. 109]. Для получения представления о характере загрязнения труб в таких условиях была проведена серия опытов на котле типа БКЗ 75-39Ф, имеющем между пароперегревателем и водяным экономайзером вертикальный газоход в виде двух параллельных шахт высотой более 6 м и поперечными сечениями по  $0,8 \times 2,8 = 2,24 \text{ м}^2$ . Схема котла представлена на рис. 7—1. Температура газа на входе в газоход колебалась в пределах  $650\text{—}700^\circ \text{С}$ , что соответствует зоне интенсивного образования сульфатно-связанных отложений летучей золы при сжигании сланца-кукерсита. Наличие такого газохода дало возможность разместить в нем опытные трубы при смешанном оmyвании (рис. 8—1). Во время опытов сжигался сланец с  $Q_{\text{н}}^{\text{р}} = 2700 \text{ ккал/кг}$ .

Одновременно в газоходе находились две трубы с неравными расчетными степенями продольности

$$A_{\text{прод}}^{\text{р}} = H_{\text{прод}}^{\text{р}} : H, \quad (8—1)$$

где  $H_{\text{прод}}^{\text{р}}$  — расчетная продольно оmyаемая часть поверхности  $H$ . Степени продольности были определены согласно схеме на рис. 8—2 и составляли для труб № 1 и 2 соответственно 0,743 и 0,555.

Для получения опытных данных о загрязнении высокотемпературных труб котлов с высокими параметрами пара, расходы пара и поверхности нагрева опытных труб были рассчитаны на получение перегрева пара до  $650^\circ \text{С}$  в трубе № 1 и до  $600^\circ \text{С}$  в трубе № 2. В связи с этим

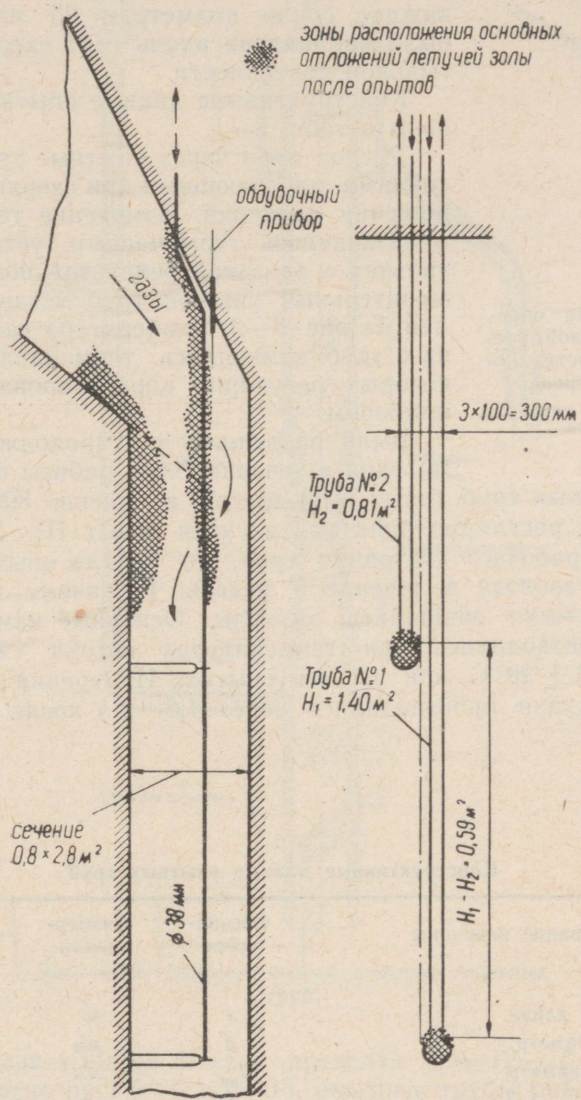


Рис. 8—1. Схема опытных труб в газоходе котла.

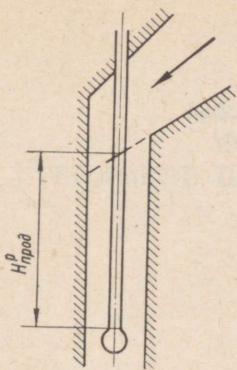


Рис. 8—2. Схема определения расчетной степени продольности поверхности нагрева:

$$A_{\text{прод}}^p = H_{\text{прод}}^p \cdot H.$$

основная часть опытной установки была выполнена из стали 1X18H9T (ЭЯ1Т). Обдувка опытных труб производилась паром через одно неподвижное сопло диаметром 25 мм. Струя пара была направлена вдоль труб сверху вниз, по их тыльной поверхности.

Конструктивные данные опытных труб приведены в табл. 8—1.

Расход пара через опытные трубы измерялся соплами, работающими при сверхкритическом отношении давлений. Измерение температур пара производилось термопарами, установленными в гильзах с развитой ребристой поверхностью. Измерительный участок труб установки представлен на рис. 8—3. Температура газа в зоне опытных труб измерялась термопарами, показания которых регулярно корректировались отсосным прибором.

Были проведены два продолжительных опыта: один в течение 790 ч работы без применения обдувки опытных труб (опыт I) и другой в течение 890 ч с применением обдувки регулярно один раз в сутки (опыт II). Для получения нормального рабочего состояния труб, до начала опытов трубы проработали в газоходе в течение 5 недель. К началу каждого опыта трубы механически очищались от золы. Основные измерения теплопередачи производились при температурах потока  $740 \pm 20^\circ \text{C}$  при первом и  $700 \pm 20^\circ \text{C}$  при втором опытах. Измерения в опыте с применением обдувки производились через 1,5—2 ч после обдувки опытных труб.

Таблица 8—1

Конструктивные данные опытных труб

Наименование величины	Обозначение	Размерность	Труба №	
			1	2
1. Обогреваемая длина	$l$	м	11,77	6,754
2. Наружный диаметр	$d$	мм	38	38
3. Внутренний диаметр	$d_{\text{вн}}$	мм	29	30
4. Поверхность нагрева	$H$	м <sup>2</sup>	1,40	0,81
5. Поперечный шаг труб	$S_1$	мм	100	100
6. Расчетная продольно омываемая часть	$H_{\text{прод}}^p$	м <sup>2</sup>	1,04	0,45
7. Расчетная степень продольности	$A_{\text{прод}}^p$	—	0,743	0,555

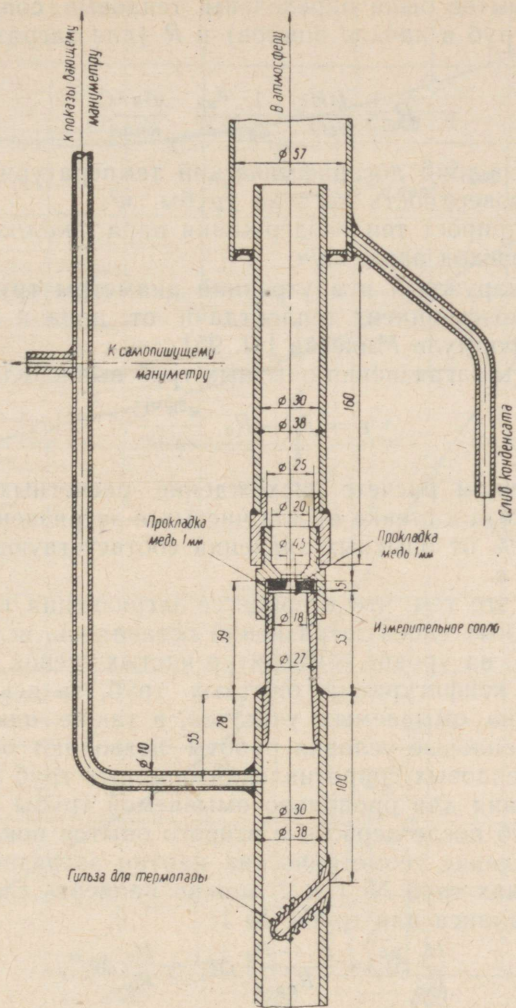


Рис. 8—3. Измерительный участок опытных труб.

Скорость газа в шахте была в пределах  $\omega = 12—18$  м/сек. Таким образом, согласно рис. 6—6 и 6—13, опытные трубы работали при скорости газа выше первой критической  $\omega_{кр1}$  и ниже второй критической скорости  $\omega_{кр2}$ :  $\omega_{кр1} < \omega < \omega_{кр2}$ . При таких скоростях имеют место благоприятные условия для образования плотных сульфатно-связанных отложений на трубах.

На основе опытов были определены тепловые сопротивления труб  $R_0$  (для чистых труб в начале опытов) и  $R$  (для загрязненных труб) по формуле:

$$R = \frac{\Delta t H}{\Delta i G} \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{d_{\text{вн}}}{d} \frac{m^2 \text{ч } ^\circ\text{C}}{\text{ккал}}, \quad (8-2)$$

где  $\Delta t$  — средний логарифмический температурный напор,  $^\circ\text{C}$ ;  
 $H$  — поверхность нагрева трубы,  $\text{м}^2$ ;  
 $\Delta i$  — приrost теплосодержания пара,  $\text{ккал/кг}$ ;  
 $G$  — расход пара,  $\text{кг/ч}$ ;  
 $d$  и  $d_{\text{вн}}$  — наружный и внутренний диаметры труб;  
 $\alpha_2$  — коэффициент теплоотдачи от пара к стенке трубы по формуле Михеева [Л. 95].

Коэффициенты загрязнения опытных труб вычислялись как разность:

$$\varepsilon = R - R_0 \frac{m^2 \text{ч } ^\circ\text{C}}{\text{ккал}}. \quad (8-3)$$

При проверочном расчете расхождение расчетных коэффициентов теплоотдачи от газа к стенке  $\alpha_1$  для чистых и загрязненных труб составляло не более 7% от опытных значений соответствующих коэффициентов загрязнения  $\varepsilon$ .

Объясняется это тем, что в процессе загрязнения труб средние температуры наружных слоев загрязнений оставались, вследствие падения температур пара, на уровне температур чистых стенок в начале опытов.

Одинаковые конфигурации опытных труб, за исключением длины прямых продольно оmyваемых участков, а также одинаковые аэродинамические и тепловые условия работы позволяют определить путем сопоставления тепловых сопротивлений опытных труб № 1 и 2 коэффициенты загрязнения для продольно оmyваемой трубы с  $A_{\text{прод}} = 1$ . Так как осмотры труб после первого и второго опытов показали удовлетворительное совпадение геометрических картин загрязнения на соответствующих участках труб № 1 и 2, можно написать следующее уравнение теплового баланса для трубы № 1:

$$\frac{H_1}{R_1} \Delta t_1 \approx \frac{H_1 - H_2}{R_{\text{прод}}} \Delta t_1' + \frac{H_2}{R_2} \Delta t_1'', \quad (8-4)$$

где  $H_1$  и  $H_2$  — соответственно поверхности нагрева труб № 1 и 2. При этом  $H_1 - H_2 = H_{\text{прод}} = 0,59 \text{ м}^2$  — поверхность нагрева дополнительного продольно оmyваемого участка трубы № 1;

$R_1$ ,  $R_2$  и  $R_{\text{прод}}$  — тепловые сопротивления соответственно труб № 1 и 2 и участка  $H_{\text{прод}}$ ;

$\Delta t_1$ ,  $\Delta t_1'$  и  $\Delta t_1''$  — температурные напоры трубы № 1 в целом и его соответствующих участков.

Петлеобразная схема труб позволяет с достаточной для данных расчетов точностью принять вышеуказанные напоры равными:

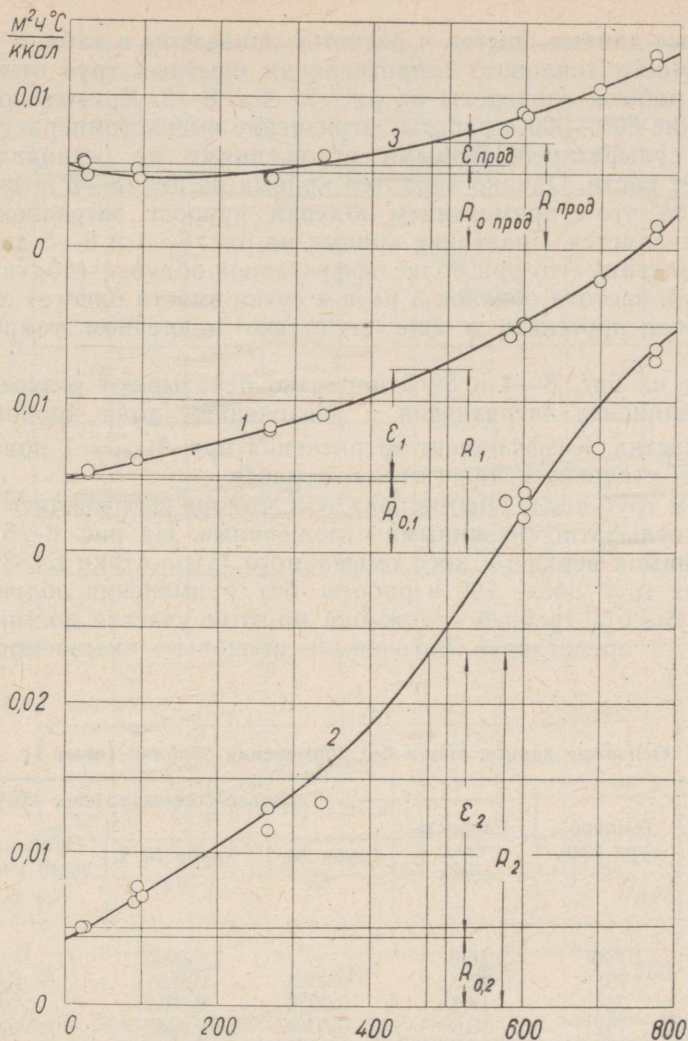


Рис. 8—4. Тепловое сопротивление опытных труб в зависимости от времени при работе без применения обдувки (опыт 1).

1 —  $A_{\text{прод}}^p = 0.743$ ; 2 —  $A_{\text{прод}}^p = 0.555$ ; 3 —  $A_{\text{прод}}^p = 1$ .

$$\Delta t_1 \approx \Delta t_1' \approx \Delta t_1''.$$

Сократив их в уравнении (8—4), можно определить величины тепловых сопротивлений продольно омываемого участка  $R_{\text{прод}}$ , как для чистого, так и для загрязненного его состояний.

Основные данные опытов и расчетов приведены в табл. 8—2 и 8—3. Зависимости теплового сопротивления опытных труб от продолжительности работы приведены на рис. 8—4 и 8—5. Кривые показывают, что в течение 800—900 ч работы загрязнение высокотемпературных труб плотными сульфатно-связанными отложениями не останавливается и продолжает расти. Однако характер кривых на рис. 8—5 позволяет также отметить, что с применением обдувки прирост загрязнения значительно замедляется. Сравнение кривых на рис. 8—4 и 8—5 дает основание предполагать, что при более эффективной обдувке (обдувка с обеих сторон труб, частота обдувок 3 раза в сутки вместо одного) ход загрязнения должен протекать в еще несколько медленном темпе, чем на рис. 8—5.

Кривые на рис. 8—4 и 8—5 наглядно показывают резкое уменьшение коэффициента загрязнения с увеличением доли продольно омываемого участка. Коэффициент загрязнения при  $A_{\text{прод}} = 1$  приближается к нулю или становится даже отрицательным.

Осмотры труб после опытов показали, что они покрывались обычными плотными сульфатно-связанными отложениями. На рис. 8—6 представлен фотоснимок верхнего, косо омываемого (угол атаки ок. 30°), участка опытных труб после 790 ч работы без применения обдувки (после опыта 1). Высота гребней отложений на этом участке достигает 0,5 м. На рис. 8—7 представлен фотоснимок продольно омываемого участка

Таблица 8—2

Основные данные опыта без применения обдувки (опыт 1)

Время от начала опыта, ч	Температура газа, °С	Скорость газа, м/сек	Тепловое сопротивление, $\text{м}^2\text{ч}^\circ\text{С}/\text{ккал}$		
			Труба № 1 $R_1$	Труба № 2 $R_2$	Продольно омываемый участок $R_{\text{прод}}$ (по ф-ле 8—4)
22	725	16,8	—	0,0050	—
24	735	17,0	0,0053	0,0051	0,0056
25	754	17,6	0,0050	0,0052	0,0048
91	742	16,6	0,0060	0,0067	0,0053
93	722	16,1	—	0,0078	—
101	731	16,6	0,0070	0,0072	0,0066
264	723	17,2	0,0080	0,0116	0,0048
264	726	17,2	0,0082	0,0130	0,0046
334	725	17,0	0,0090	0,0134	0,0061
576	739	15,8	—	0,0336	0,0079
578	720	16,7	0,0142	—	—
596	747	17,4	0,0153	0,0324	0,0089
598	720	16,7	0,0154	0,0340	0,0088
599	745	17,2	0,0151	0,0332	0,0088
694	721	14,4	0,0180	0,0370	0,0106
768	739	14,3	0,0216	0,0427	0,0129
768	739	14,3	0,0210	0,0436	0,0123

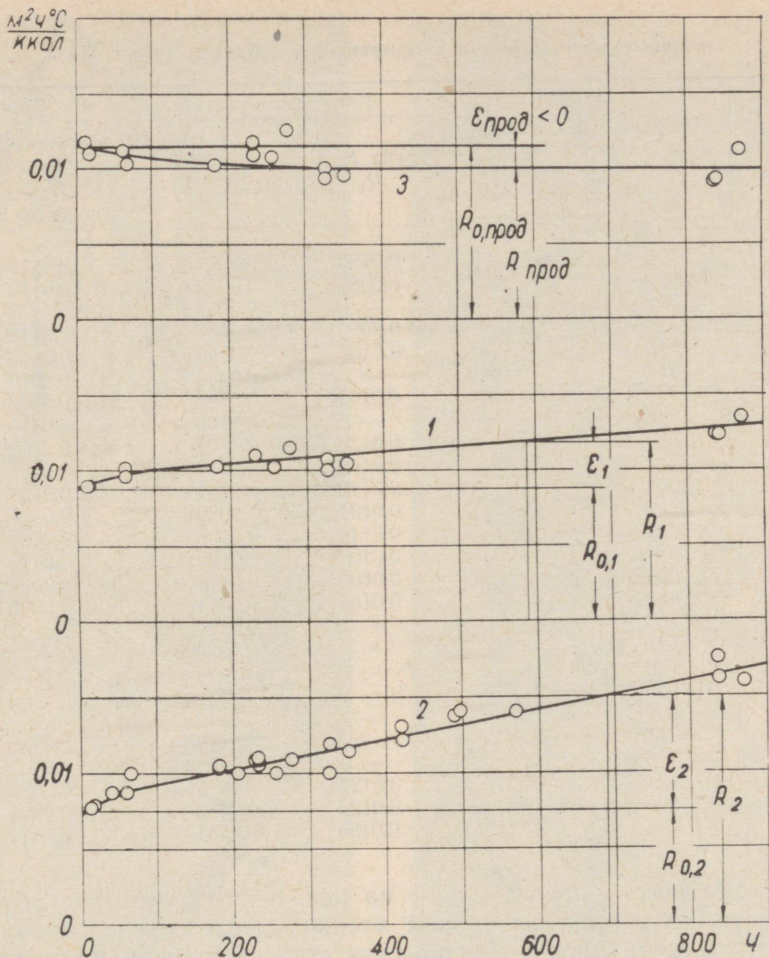


Рис. 8—5. Тепловое сопротивление опытных труб в зависимости от времени при работе с применением обдувки один раз в сутки (опыт II). Обозначения кривых те же, что на рис. 8—4.

трубы № 1 после 890 часов работы с применением обдувки, имеющей отрицательный коэффициент загрязнения ( $\epsilon_{ок} = -0,0015 \text{ м}^2 \cdot ^\circ \text{С} / \text{ккал}$ ). Толщина отложений на продольно омываемом участке после этого опыта была 1—2 мм.

Осмотры загрязненного состояния труб и стенок газохода показали также, что фактические степени продольности труб оказались ниже расчетных. Зоны расположения отложений после опытов в газоходу и на

Основные данные опыта с применением обдувки (опыт II)

Время от начала опыта, <i>и</i>	Температура газа, °С	Скорость газа, <i>м/сек</i>	Тепловое сопротивление $м^2ч/°С/ккал$		Продольно оmyаемый участок $R_{прод}$ (по ф-ле 8—4)
			Труба № 1 $R_1$	Труба № 2 $R_2$	
11	700	16,2	0,0090	0,0077	0,0118
14	699	15,3	0,0089	0,0079	0,0110
38	702	14,3	—	0,0087	—
62	689	15,1	0,0096	0,0087	0,0112
63	715	15,5	0,0101	0,0100	0,0103
179	701	14,1	—	0,0105	0,0099
180	700	14,2	0,0102	0,0102	0,0102
226	716	14,6	—	0,0108	0,0114
228	687	14,6	0,0110	0,0104	0,0119
228	702	14,3	0,0110	0,0107	0,0116
228	708	14,4	0,0110	0,0111	0,0109
253	719	15,1	0,0102	0,0099	0,0107
275	714	15,9	0,0115	0,0109	0,0125
326	680	13,1	0,0107	0,0100	0,0100
327	690	13,0	0,0100	0,0119	0,0094
349	685	14,2	0,0105	0,0114	0,0095
420	706	15,0	—	0,0121	—
422	711	14,3	—	0,0130	—
491	716	16,5	—	0,0138	—
491	705	16,7	—	0,0137	—
493	699	15,3	—	0,0140	—
568	717	15,4	—	0,0139	—
612	706	15,3	—	0,0138	—
835	694	14,1	0,0124	0,0175	0,0089
835	696	14,1	0,0124	0,0162	0,0094
870	697	13,9	0,0136	0,0161	0,0112

трубах схематически представлены на рис. 8—1. Вследствие образования нароста золы на фронтальной стенке газохода косо оmyаемый участок труб увеличился и фактические степени продольности опытных труб были для трубы № 2  $A_{прод}^ф \approx 0,1$  (вместо расчетной  $A_{прод}^р = 0,555$ ) и для трубы № 1  $A_{прод}^ф \approx 0,48$  (вместо  $A_{прод}^р = 0,743$ ).

Зависимость коэффициентов загрязнения от фактических степеней продольности  $A_{прод}^ф$  приведена на рис. 8—8 и 8—9.

Отрицательные значения коэффициентов загрязнения продольного участка, обнаруженные в данной работе, могут иметь место:

а) При увеличении коэффициента теплоотдачи за счет увеличения скорости газа в уменьшенном сечении загрязненного канала. При равномерном загрязнении всех стенок канала и при чисто конвективном теплообмене по Р. Грегорию [Л. 110] отрицательное значение коэффициента загрязнения может иметь место в случае, если



Рис. 8—6. Вид на косо оmyаемый участок опытных труб на входе в газоход после 790 ч работы без применения обдувки.

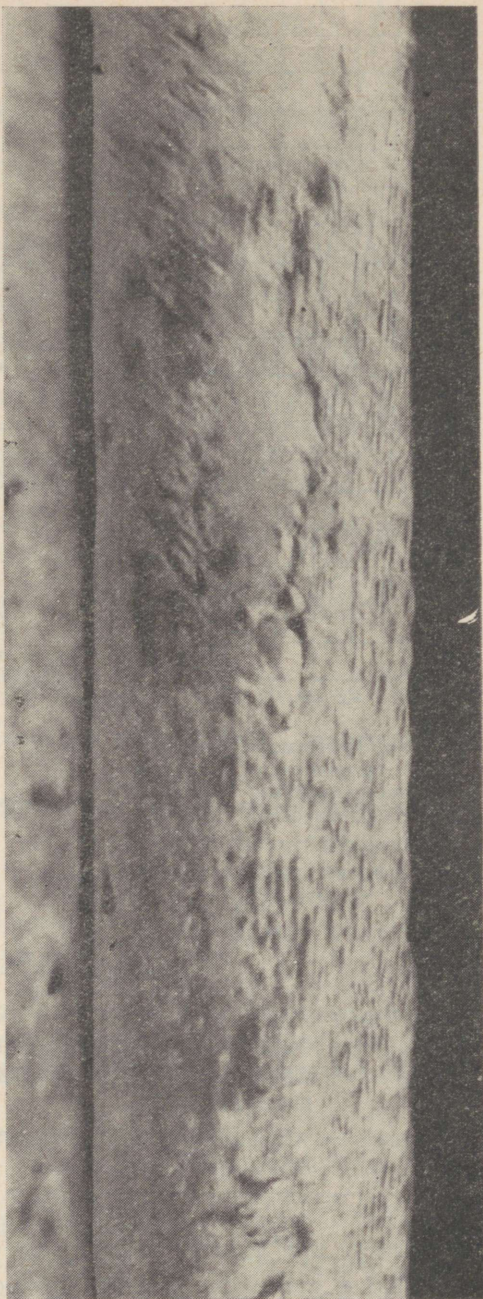


Рис. 8—7. Вид на продольно оmyаемый участок трубы № 1 после 890 ч работы с применением обдувки.

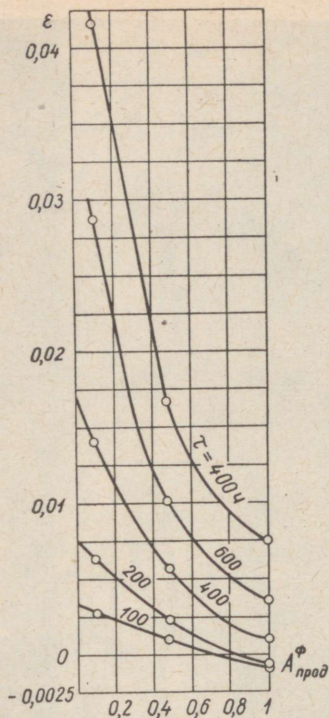


Рис. 8—8. Зависимость коэффициента загрязнения плотных сульфатно-связанных отложений от фактической степени продольности трубы  $A^{\phi}_{\text{прод}}$  и от времени работы  $\tau$  при опыте I.

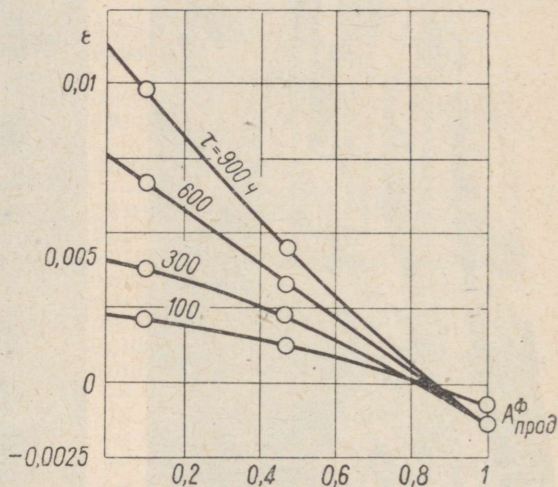


Рис. 8—9. То же, что на рис. 8—8, при опыте II.

$$Bi_3 = \frac{\alpha_1 d_{\text{э}}}{\lambda_{\text{загр}}} < Bi_{\text{кр}} \approx 2m, \quad (8-5)$$

где  $d_{\text{э}}$  — эквивалентный диаметр чистого канала, м;  
 $\alpha_1$  — коэффициент теплоотдачи от газа в чистом канале,  $\text{ккал}/\text{м}^2\text{ч } ^\circ\text{C}$ ;  
 $\lambda_{\text{загр}}$  — коэффициент теплопроводности слоя загрязнений,  $\text{ккал}/\text{мч } ^\circ\text{C}$ ;  
 $m$  — экспонента скорости в критериальном уравнении конвективной теплоотдачи. При продольном омывании  $m = 0,8$ .

Так как при данных опытах эквивалентный диаметр канала сечением  $0,8 \times 2,8$  м равен около 1,2 м, то невозможно иметь  $Bi_3 < 2m$ .

б) При неизменном коэффициенте теплоотдачи  $\alpha_1$ , если

$$Bi = \frac{\alpha_1 d}{\lambda_{\text{загр}}} < Bi_{\text{кр}} = 2, \quad (8-6)$$

где, кроме отмеченных выше величин,  $d$  — наружный диаметр трубы, м.

Согласно рис. 8—5 при опыте II  $\alpha_1 = \frac{1}{R_0 \text{ прод}} = 87 \text{ ккал/м}^2\text{ч}^\circ\text{С}$ . Соответственно отрицательный коэффициент загрязнения получается при значениях коэффициента теплопроводности

$$\lambda > \frac{\alpha_1 d}{2} = \frac{87 \cdot 0,038}{2} = 1,65 \text{ ккал/м}^\circ\text{С}.$$

в) При увеличении коэффициента теплоотдачи за счет шероховатости поверхности загрязнений. По опытам Р. С. Прасолова [Л. 111] коэффициент конвективной теплоотдачи шероховатых труб превышал 1,5—1,9 раза то же для гладких труб, а степень черноты загрязненных труб равнялась 0,9—0,98 вместо 0,8 для чистых стальных труб.

Теплоотдача загрязненной трубы выражается формулой:

$$q_l = \pi d \Delta t \frac{\alpha_1}{1 + \varepsilon \alpha_1} = \frac{\pi \Delta t}{\frac{1}{2\lambda_{\text{загр}}} \ln \frac{d_{\text{загр}}}{d} + \frac{1}{\kappa \alpha_1 d_{\text{загр}}}} \text{ ккал/м ч}, \quad (8-7)$$

где, кроме ранее отмеченных величин,

$d_{\text{загр}}$  — наружный диаметр загрязненной трубы,

$$d_{\text{загр}} = d + 2\delta_{\text{загр}} \text{ м}; \quad (8-8)$$

$\kappa = \frac{\alpha'_1}{\alpha_1}$  — соотношение коэффициентов теплоотдачи загрязненной  $\alpha'_1$  и чистой стенки  $\alpha_1$ .

Из уравнения (8—7) можно определить величину коэффициента теплопроводности:

$$\lambda_{\text{загр}} = \frac{\alpha_1 d}{2} \frac{\ln \frac{d_{\text{загр}}}{d}}{1 + \varepsilon \alpha_1 - \frac{1}{\kappa} \frac{d}{d_{\text{загр}}}} \approx \frac{\alpha_1 d}{2} \frac{\frac{d_{\text{загр}}}{d} - 1}{1 + \varepsilon \alpha_1 - \frac{1}{\kappa} \frac{d}{d_{\text{загр}}}} \frac{\text{ккал}}{\text{м ч}^\circ\text{С}}. \quad (8-9)$$

Толщина отложений на продольно омываемом участке после опыта II была 1—2 мм (соответственно  $d_{\text{загр}}/d = 1,05—1,1$ ), и согласно рис. 8—5  $\varepsilon = -0,0015$  при  $\alpha_1 = 87$ . Подставляя эти цифры в уравнение (8—9), получаем

$$\lambda_{\text{загр}} = 1,65 \quad \text{при } \kappa = 1,16—1,17,$$

$$\lambda_{\text{загр}} = 1,0—1,4 \quad \text{„ } \kappa = 1,2 \text{ и}$$

$$\lambda_{\text{загр}} = 0,4—0,7 \quad \text{„ } \kappa = 1,5.$$

Полученные величины теплопроводности плотных сульфатно-связанных отложений летучей золы сланца-кукерсита ( $\gamma$  ок.  $2500 \text{ кг/м}^3$ ) в пределах реально возможных  $\kappa = 1,2—1,5$  около 10 раз выше, чем коэффици-

циент теплопроводности несвязанной лабораторной золы сланца, который по данным исследования Р. С. Прасолова и И. А. Вайншенкера [Л. 112] при  $\gamma = 500-800 \text{ кг/м}^3$  меняется в пределах  $0,07-0,11 \text{ ккал/м ч } ^\circ\text{С}$ .

## 8-2. ОПЫТЫ С ПОПЕРЕЧНО ОМЫВАЕМЫМИ ТРУБАМИ

Опытные трубы были выполнены в виде трехпетлевых змеевиков и установлены между двумя пакетами пароперегревателя котла (рис. 8-10), в один ряд с трубами пароперегревателя ( $s_1 = s_2 = 140 \text{ мм}$ ). Охлаждались они паром, так что температура металла трубы на входе пара была около  $420-450^\circ\text{С}$  и на выходе —  $620-670^\circ\text{С}$ . Температура газа была в пределах  $730-820^\circ\text{С}$ .

Обдувка труб производилась регулярно, два раза в смену (т. е. с периодом в 4 ч), стационарными обдувочными аппаратами пароперегревателя. Применялись аппараты типа ОПК-7, снабженные вращающимися трубами с диаметром сопел 4 мм. Расположение аппаратов показано на рис. 8-10. Фронтальная сторона опытных труб была в зоне действия двух аппаратов, тыльная сторона в зоне одного.

Скорость газа в пределах опытных труб была низкая, в зависимости от нагрузки котла около  $4-6 \text{ м/сек}$ , т. е. ниже первой критической скорости  $w_{кр1} = 8-12 \text{ м/сек}$ . Отсюда следует, что трубы работали в области образования рыхлых сульфатно-связанных отложений. Однако, согласно разд. 6-5, рыхлое отложение при достаточно высокой температуре стенки трубы должны под влиянием обдувки превращаться постепенно в плотное отложение.

Так как измерение температуры газа между двумя пакетами пароперегревателя оказалось ненадежным, не представлялось возможным провести расчеты теплопередачи опытных труб.

Осмотры труб, проведенные во время остановок котла (перед остановой производилась обдувка котла), показали следующее:

1) Тыльные стороны труб были чистые. Это показывает, что обдувочные аппараты полностью удаляют рыхлые тыльные отложения.

2) Входные по пару части труб, составляющие примерно  $15-30\%$  от общей обогреваемой их длины, были относительно чистые также с фронтальной стороны и были покрыты только тонким плотным сульфатно-связанным слоем отложений, толщиной около  $0,5-3 \text{ мм}$ .

3) Основная часть змеевиков имела на фронтальной стороне плотные отложения значительных размеров. Наибольшие отложения, толщиной до  $50-150 \text{ мм}$  имела после 900 ч работы труба, расположенная в первом по ходу газа ряду. Высота гребней на трубе, расположенной в последнем ряду коридорного пучка, была несколько меньше и доходила после 900 ч работы до  $50-70 \text{ мм}$ .

Плотные фронтальные отложения покрывали  $40-60\%$  (на змеевике

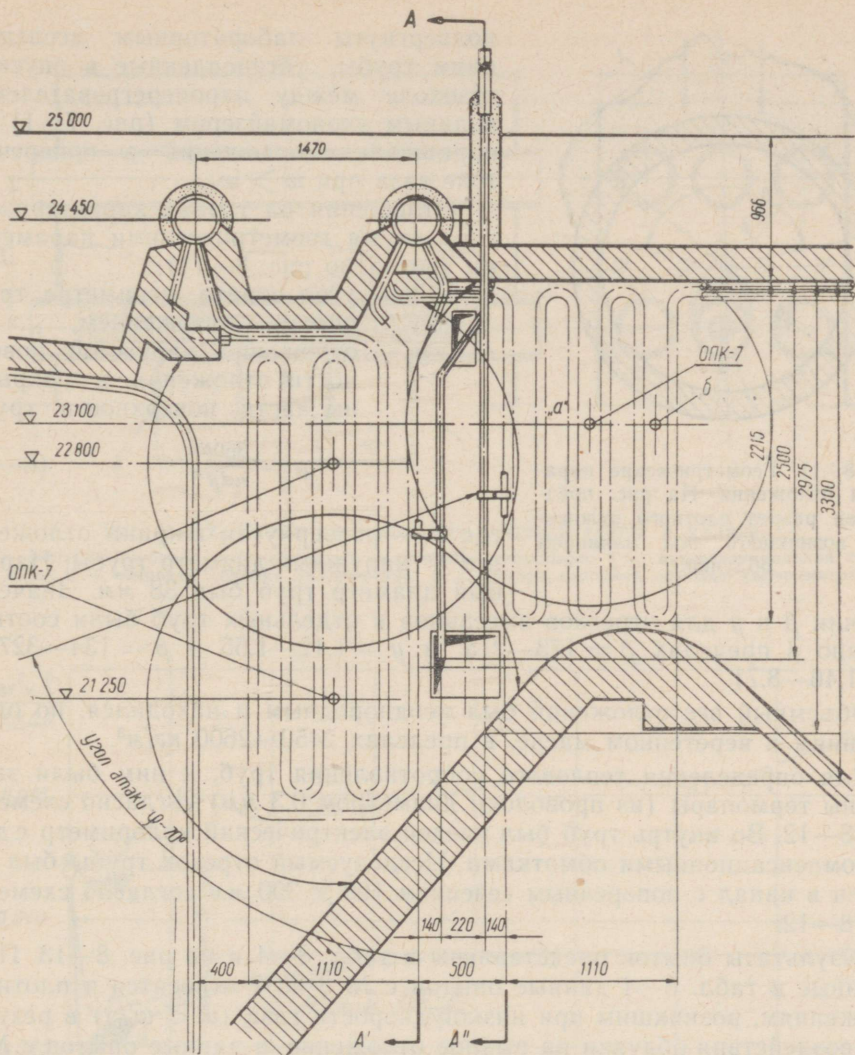


Рис. 8—10. Расположение опытных змеевиков между двумя пакетами пароперегревателя.

в первом ряду в среднем 46%, в заднем ряду в среднем 53,5%) от полной окружности трубы.

После опыта продолжительностью 884 ч при средней скорости газа примерно 4,5 м/сек, змеевики были вырезаны для проведения лабораторных исследований. Кроме труб из района пароперегревателя были

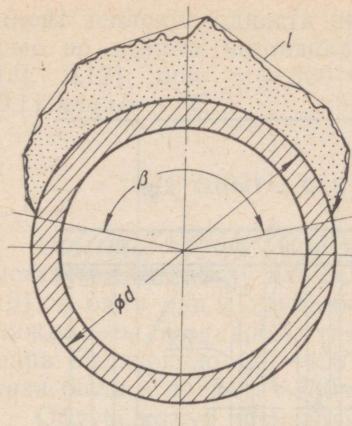


Рис. 8—11. Геометрические параметры отложения. На рис. представлен разрез плотного отложения, возникшего под влиянием обдувки.

где  $l$  — развернутая ширина отложения и  $d$  — наружный диаметр трубы. Наружный диаметр труб был 38 мм. Значения величин  $\beta$  и  $y$  для отрезков змеевиков и отдельных труб были соответственно в пределах  $\beta = 173—215^\circ$  и  $y = 1,12—1,55$  и  $\beta = 134—327^\circ$  и  $y = 1,46—8,71$ .

Объемный вес отложений был неоднородным и находился, по определениям в веретенном масле, в пределах 2450—2600 кг/м<sup>3</sup>.

Для определения теплового сопротивления труб, к ним были зачеканены термодпары (из проволоки диаметром 0,3 мм) согласно схеме на рис. 8—12. Во внутрь труб был введен электрический калориметр с двумя компенсационными обмотками. Исследуемый отрезок трубы был помещен в канал с поперечным сечением 160 × 300 мм согласно схеме на рис. 8—12.

Результаты опытов представлены в табл. 8—4 и на рис. 8—13. Приведенные в табл. 8—4 данные опытов с № 3 по 7 относятся к плотным отложениям, возникшим при низкой скорости газа ( $\omega < \omega_{крI}$ ) в результате воздействия обдувки на рыхлое отложение, а данные опытов с № 8 по 15 — к плотным отложениям, возникшим при  $\omega > \omega_{крI}$  без воздействия обдувки. Из рис. 8—13 видно, что первые имеют более высокую теплопроводность, чем последние: в первом случае, при  $y = 1,2—1,55$ , коэффициент загрязнения получен отрицательный, а в последнем случае, при  $y = 1,46—1,5$  — положительный. При больших размерах отложений в процессе тепловосприятия участвует практически лишь свободная от отложений часть трубы. Об этом свидетельствует стабилизация при  $y > 5$  величины теплового сопротивления  $R'$ , отнесенной к свободной от отложений части трубы:

подвергнуты лабораторным исследованиям трубы, установленные в опускном газоходе между пароперегревателем и водяным экономайзером (рис. 7—1) для наращивания отложений в поперечном токе газа при  $\omega > \omega_{крI}$ .

Отложения на трубах характеризовались двумя геометрическими параметрами (согласно рис. 8—11):

$\beta$  — угол охвата периметра трубы плотным отложением,

$y$  — отношение наружной поверхности отложения к покрытой им части поверхности трубы:

$$y = \frac{360l}{\pi d \beta}, \quad (8—10)$$

где  $l$  — развернутая ширина отложения и  $d$  — наружный диаметр трубы. Наружный диаметр труб был 38 мм. Значения

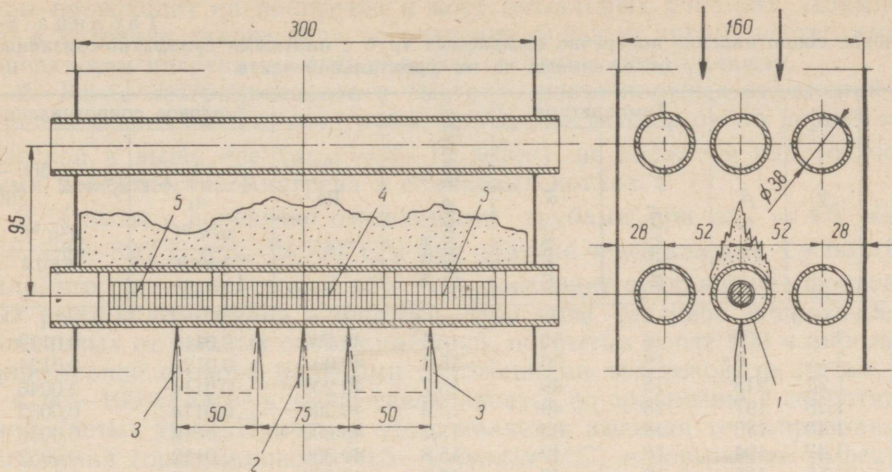


Рис. 8—12. Схема расположения опытной трубы в канале.

1 — опытная трубка с отложением; 2 — основная термопара; 3 — дифференциальная термопара; 4 — основная обмотка калориметра; 5 — компенсационная обмотка калориметра.

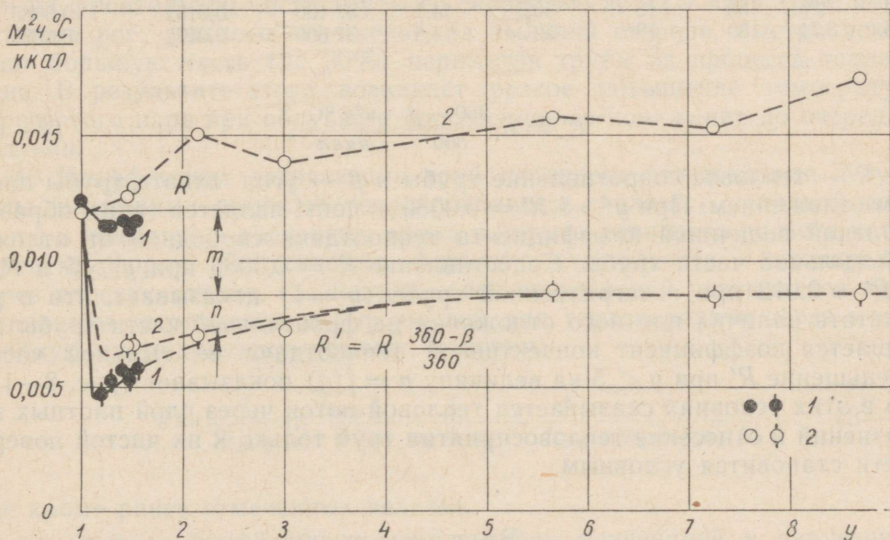


Рис. 8—13. Тепловое сопротивление поперечно омываемых труб с плотными сульфатно-связанными отложениями на фронтальной части.

$R$  — тепловое сопротивление трубы;  $R'$  — то же, отнесенное к свободной от отложений части поверхности; 1 — отложения, возникшие при  $\omega < \omega_{кр1}$  в результате воздействия обдувки на рыхлые отложения; 2 — отложения, возникшие при  $\omega > \omega_{кр1}$ .

Тепловое сопротивление поперечно оmyваемых труб с плотными сульфатно-связанными отложениями на их фронтальной части

№ трубы	$y$	$\beta$	Температура		Скорость воздуха, $\frac{м}{сек}$	Re	Тепловое сопротивление	
			воздуха, °C	стенки, °C			$R = \frac{1}{\alpha_1} + \varepsilon$ $\frac{м^2ч \text{ } ^\circ C}{ккал}$	$R' = R \frac{360 - \beta}{360}$ $\frac{м^2ч \text{ } ^\circ C}{ккал}$
1	1	0	19	52	16,4	41 700	0,0119	0,0119
2	1	0	19	50	15,6	40 000	0,0124	0,0124
3	1,23	215	18	49	15,7	40 200	0,0114	0,0046
4	1,28	197	18	49	15,6	40 000	0,0114	0,0052
5	1,40	185	18	49	15,7	40 200	0,0116	0,0056
6	1,47	194	18	49	15,8	40 300	0,0112	0,0052
7	1,55	185	18	49	15,9	40 600	0,0116	0,0056
8	1,46	170	19	53	16,4	41 700	0,0125	0,0066
9	1,50	173	18	52	16,4	42 000	0,0129	0,0067
10	1,68	134	19	53	16,4	41 700	0,0126	0,0079
11	2,38	190	18	51	14,1	36 100	0,0150	0,0070
12	3,01	173	18	51	15,4	39 400	0,0139	0,0072
13	5,65	154	19	53	15,1	38 400	0,0156	0,0088
14	7,25	158	18	50,5	14,5	37 100	0,0152	0,0085
15	8,71	180	19	52	14,8	37 600	0,0172	0,0086

$$R' = R \frac{360 - \beta}{360} \frac{м^2ч \text{ } ^\circ C}{ккал}, \quad (8-11)$$

где  $R$  — тепловое сопротивление трубы и  $\beta$  — угол охвата трубы плотным отложением. При  $y > 5$   $R' = 0,0086 = \text{const}$  является таким образом обратной величиной коэффициента теплоотдачи свободной от отложений тыльной части трубы. Сопоставление  $R' = 0,0086$  при  $y > 5$  и  $R = R' \approx 0,012$  при незагрязненной трубе ( $y = 1$ ) показывает, что в результате наличия плотного отложения на фронтальной части трубы повышается коэффициент конвективной теплоотдачи ее тыльной части. Уменьшение  $R'$  при  $y < 5$  на величину  $n = f(y)$  показывает (рис. 8—13), что в этих условиях сказывается тепловой поток через слой плотных загрязнений и отнесение тепловосприятия труб только к их чистой поверхности становится условным.

### Выводы

Приведенные в данной главе результаты опытов позволяют отметить следующее:

1. При смешанном поперечно-продольном оmyвании труб основное загрязнение плотными сульфатно-связанными отложениями летучей

зола происходит на поперечно и косо оmyваемых участках. Доказано, что в условиях такого вида загрязнения большое преимущество имеют поверхности нагрева с максимальной степенью продольности.

2. Из-за неограниченного и быстрого роста плотных отложений поперечно и косо оmyваемые трубы, при скорости газа около первой критической и выше нее ( $\omega_{кр1} = 8-12$  м/сек), не являются работоспособными поверхностями нагрева в сланцевых котлах.

3. Опыты с поперечно оmyваемыми трубами при  $\omega_{ср} = 4,5$  м/сек,  $t_r = 730-820^\circ\text{C}$  и  $t_{ст} > 500^\circ\text{C}$  и при обдувке через каждые 4 ч подтвердили, что под воздействием обдувки происходит превращение фронтальных рыхлых отложений в плотные. При этом тепловое сопротивление очищенных от рыхлых отложений труб, покрытых после 900 ч работы на фронтальной стороне плотными отложениями толщиной до 10 мм при  $\alpha_1 \leq 90-100$  ккал/м<sup>2</sup> ч °С, не увеличивается по сравнению с сопротивлением чистых труб. Причиной этого является высокая теплопроводность отложений (ориентировочно 0,5—1 ккал/м ч °С) и повышение эффективности конвективного теплообмена тыльной части трубы из-за наличия на фронтальной части плотных отложений.

Отсюда следует, что поперечно оmyваемые трубы, работающие при  $\omega < \omega_{кр}$  по условиям скорости роста плотных отложений являются работоспособными. Однако, быстрый рост рыхлых связанных отложений на фронтальной части трубы со скоростью до 12,5 мм/ч (рис. 6—6), а также рост рыхлого отложения на тыльной стороне, быстро исключают большую часть (до 90%) периметра трубы из процесса теплообмена. В результате этого возникает резкое повышение температуры перегретого пара при обдувке и постепенное ее понижение до очередной обдувки.

4. Коэффициент загрязнения труб плотными отложениями летучей зола, имеющими высокую теплопроводность, является условной величиной в принятой в настоящее время в нормах теплового расчета котлоагрегата форме. Сопоставляя формулу для расчета теплопередачи через плоскую стенку, где наличие слоя загрязнений учитывается коэффициентом загрязнения  $\varepsilon$ , с формулой для теплопередачи через многослойную цилиндрическую стенку, получим:

$$\varepsilon = \frac{d}{2\lambda_{загр}} \ln \frac{d_{загр}}{d} - \frac{1}{\alpha_k + \alpha_l} + \frac{d}{d_{загр}} \frac{1}{\kappa_k \alpha_k + \kappa_l \alpha_l}, \quad (8-12)$$

где кроме ранее отмеченных величин

$\alpha_k$  и  $\alpha_l$  — коэффициенты теплоотдачи конвекцией и излучением;  
 $\kappa_k$  и  $\kappa_l$  — коэффициенты, учитывающие увеличение теплоотдачи за счет загрязнения трубы.

С учетом того, что тыльная часть трубы покрыта рыхлыми отложениями, фронтальная часть трубы покрыта плотным отложением и боко-

вые части чистые, формула приняла бы еще более сложный вид. Из формулы (8—12) следует, что при постоянном коэффициенте теплопроводности и геометрических размерах,  $\epsilon$  зависит существенно от величин коэффициентов теплоотдачи конвекцией и излучением и от изменений последних в результате загрязнения. Особенно резко сказывается эта зависимость при высоких значениях теплопроводности отложений.

## ШИРМОВЫЕ ПОВЕРХНОСТИ НАГРЕВА

9—1. ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ ШИРМОВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ НАГРЕВА  
ПРИ СЖИГАНИИ СЛАНЦЕВ

Требование о минимальном коэффициенте конвективного теплообмена, вытекающее из представления о механизме образования связанных отложений летучей золы, указывает на целесообразность применения в сланцевых котлах ширмовых поверхностей нагрева. Ширмовые конструкции поверхностей нагрева характерны коридорным расположением труб с малым продольным ( $s_2 \approx 1,1 \div 1,2$ ) и большими поперечными шагами ( $s_1 = 400 - 1500$  мм). Такие поверхности нагрева можно установить в виде лент так, что значительная доля из них омывается продольным потоком газов. Низкие коэффициенты конвективной теплоотдачи в таких конструкциях компенсируются более интенсивным излучением газовых объемов между ширмами. Особенно эффективным является излучение объемов при пылевидном сжигании сланцев, где суммарный коэффициент ослабления лучей запыленного газового потока имеет очень высокие значения:  $k = k_{r\tau} + k_{n\mu} = 0,9 - 2$ . Ввиду этого представляется целесообразным использовать ширмы при сжигании сланцев и взамен конвективных поверхностей (пучков труб) в зоне температур газа  $600 - 1000^\circ \text{C}$ .

Для исследования вопросов, связанных с применением ширм на сланцевых котлах с высокими параметрами пара, были проведены длительные эксперименты с опытными поверхностями в эксплуатационных условиях. Одна серия опытов была предпринята для исследования условий работы продольно омываемых ширм в зоне низких температур, где обычно применяются конвективные трубные пучки [Л. 113]. Вторая серия опытов была проведена с ширмами, расположенными на выходе из топочной камеры, перед фестомом.

С применением ширм в зоне температур до  $600^\circ \text{C}$  доля тепла перегрева пара, воспринимаемая ширмами, достигает 100%. Естественно, что в этих условиях вопросы теплового расчета ширмовых поверхностей приобретают первостепенное значение, так как точность такого расчета

в значительной степени предопределяет правильность выбора поверхности пароперегревателя или, другими словами, экономичность и эксплуатационную надежность котельного агрегата.

## 9—2. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРОДОЛЬНО ОМЫВАЕМЫХ ШИРМ, РАСПОЛОЖЕННЫХ В ЗОНЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР ГАЗА

### а) Опытная установка и методика исследования загрязнения

В газоходе котла с шахтно-мельничной топкой для сжигания сланца-кукерсита была установлена опытная ширмовая поверхность нагрева в виде ленты пароперегревателя с длиной обогреваемой части около 6,3 м, собранной из труб 15ХМ диаметром 32 мм с шагом 37 мм (рис. 9—1). Расчетная степень продольности ленты по формуле (8—1)  $A_{\text{прод}} = 0,84$ . Температура пара на входе в ленту равнялась 300—310° С и после нее — 520—550° С; давление пара около 21 *ата*. Расход пара через ленточный пароперегреватель держался около 0,4 т/ч. Тепловосприятие ленты было измерено по отдельным ее трубам при помощи измерительных участков, приведенных на рис. 8—3. Для проверки работы расходомерных сопел производилось также измерение общего расхода пара диафрагмой на выпускном трубопроводе. Расхождение общего расхода пара по диафрагме от суммы расходов по отдельным соплам не превышало  $\pm 1,6\%$ . Измерение температуры газа на входе в опытный газоход и у нижней части ленты производилось голыми термомпарами и проверялось периодически отсосной термопарой. Обдувка осуществлялась сверху вниз двумя неподвижными обдувочными приборами (рис. 9—2). Опыты проводились в течение 6722 ч работы. При опытах удалось исследовать загрязнение ленты как в условиях образования только сдуваемых рыхлых отложений, так и в условиях одновременного образования плотных и рыхлых отложений сланцевой золы.

Определение тепловых сопротивлений труб и коэффициентов загрязнения производилось по формулам (8—2) и (8—3) на основе опытных данных.

Скорость газа в опытном газоходе рассчитывалась на основе балансовых данных котла и состава газа в газоходе. По условиям скорости газа ( $\omega = 10 - 18$  м/сек) опытная поверхность работала в области образования плотных отложений ( $\omega \geq \omega_{\text{кр1}} = 8 - 12$  м/сек).

### б) Загрязнение в условиях образования сдуваемых рыхлых отложений

За первые 1790 ч работы после капитального ремонта котла, в период которого была установлена опытная лента, средняя температура газа перед лентой была низкая, 610° С. Обдувку ленты производили раз

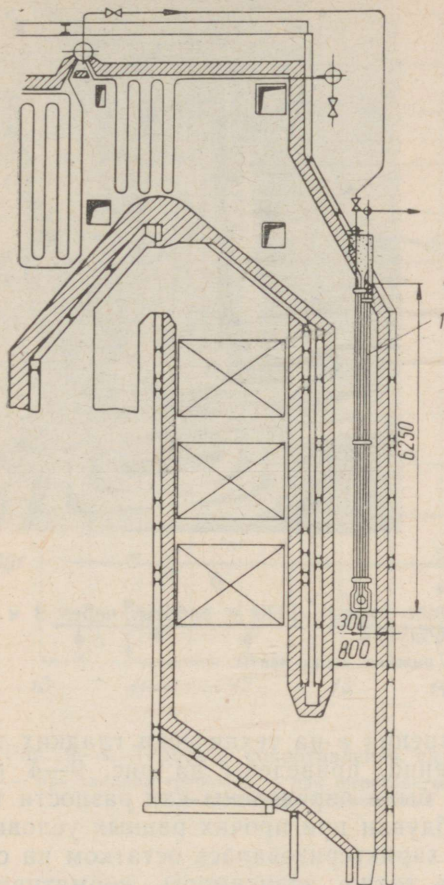


Рис. 9—1. Расположение опытной ленты в газоходе котла.

1 — опытная лента.

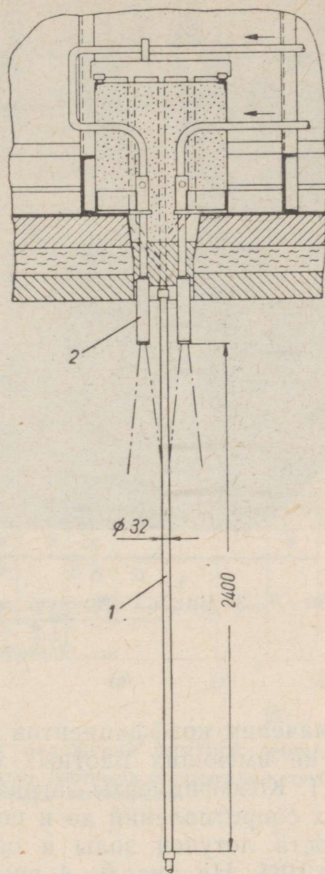
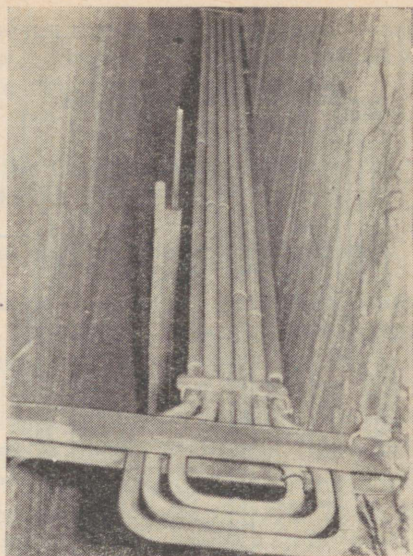
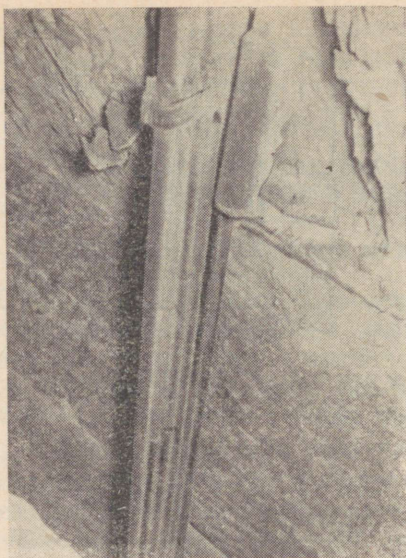


Рис. 9—2. Обдувочные устройства опытной ленты.

1 — опытная лента, 2 — обдувочный прибор.

в смену. При этом длительность обдувки составляла 1—3 мин. Осмотры ленты во время остановок котла показали чистое ее состояние (рис. 9—3). Длительная работа опытной поверхности без заметных отложений объясняется, с одной стороны, низкой температурой газа и, с другой стороны, тем обстоятельством, что лента была собрана из новых труб. Как показывает практика, новые трубы в состоянии работать в газоходе котла длительное время без образования слоя коррозии на поверхности труб, который служит основой для присоединения к трубе частиц золы, образующих подслои для дальнейшего нараста.



а

б

Рис. 9—3. Вид на опытную ленту после первых 1170 ч работы, через 3 ч после обдувки.

а — верхняя и б — нижняя части ленты.

Значения коэффициентов загрязнения  $\epsilon$  на технически гладких трубах, не имеющих плотных отложений, приведены на рис. 9—4 (линия 1). Коэффициенты загрязнения были определены как разности тепловых сопротивлений до и после обдувки при прочих равных условиях. Тонкость летучей золы в опытах характеризовалась остатком на сите  $R_{88} = 10\%$ . На рис. 9—4 приведена также зависимость нормативного расчетного значения  $\epsilon$  от скорости газа (кривая 3, по разд. 7—51 и номограмме XII в [Л. 27]). Поскольку опытные значения  $\epsilon$  для данного случая в 10—15 раз меньше нормативных и составляют меньше 5% от термического сопротивления при  $\alpha_1 < 150$  ккал/м<sup>2</sup>ч °С, а также имея в виду, что некоторая небольшая часть опытной ленты (ок. 16%) работала при косом омывании, можно с достаточной для расчетов точностью для продольно оmyваемых участков ширм при технически гладких трубах и при отсутствии плотных отложений, принять

$$\epsilon_{\text{прод}} \approx 0 \quad (\text{при } \omega = 10 - 16 \text{ м/сек и } \alpha_1 < 150 \text{ ккал/м}^2\text{ч } ^\circ\text{С}) \quad (9-1)$$

и

$$\epsilon_{\text{прод}} \approx 0,0005 \quad (\text{при } \alpha_1 > 150 \text{ ккал/м}^2\text{ч } ^\circ\text{С}). \quad (9-2)$$

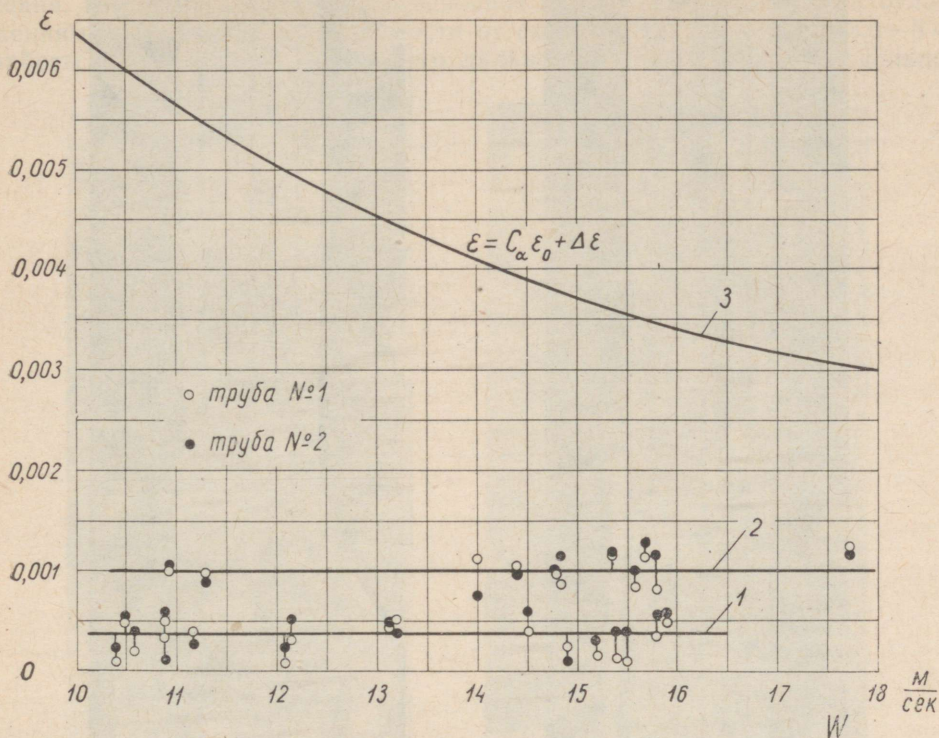


Рис. 9—4. Тепловое сопротивление сдуваемых отложений опытной ленты.  
 1 — при гладких трубах; 2 — при шероховатых, покрытых плотными отложениями, трубах;  
 3 — расчетные нормативные коэффициенты загрязнения.

### в) Характеристика загрязнений при образовании плотных отложений

В течение следующих 2252 ч работы (4042 ч от начала исследования) средняя температура газа была 685° С. Обдувка производилась 2—3 раза в сутки, а в течение последующих 750 ч, из-за обнаруженного износа труб, один раз в сутки. Представление о характере загрязнения ленты после этого периода дают фотоснимки на рис. 9—5 и 9—6. В верхней части ленты ясно различаются входные («холодные») и выходные («горячие») трубы. Трубы на входе пара имеют чистую глянцевую поверхность, которая постепенно, по ходу повышения температур пара и стенки, принимает матовый вид, но остается чистой в пределах верхней половины ленты. Нижняя половина ленты и выходные концы труб были покрыты типичным шероховатым слоем плотных сульфатно-связанных отложений.

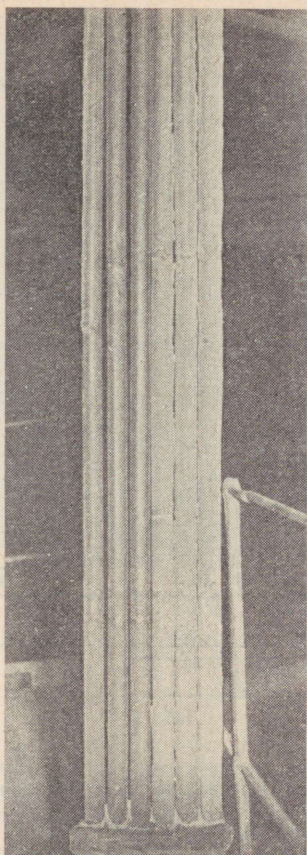


Рис. 9—5. Вид на верхнюю часть опытной ленты после 4042 ч работы.

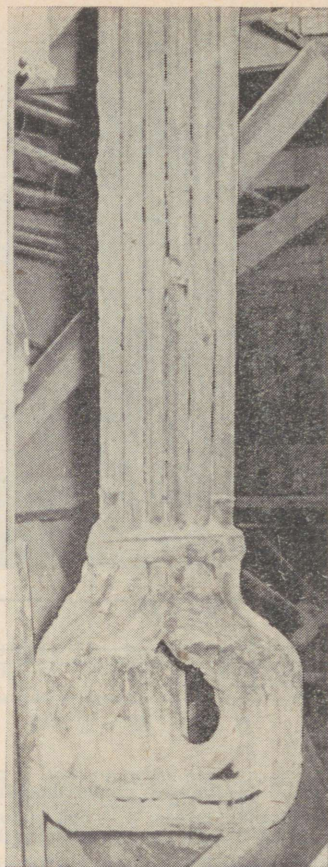


Рис. 9—6. Вид на нижнюю часть ленты после 4042 ч работы.

Перед вторым этапом работы трубы были механически очищены от плотных отложений. Продолжительность этого этапа была 2680 ч, при средней температуре газа 640°С. Обдувка производилась один раз в сутки с длительностью обдувания одна минута. Фотоснимки ленты после этого периода представлены на рис. 9—7 и 9—8.

Опытные точки на рис. 9—4, расположенные на уровне примерно  $\epsilon = 0,001$  (линия 2), представляют величину коэффициентов загрязнения, обусловленных сдуваемыми отложениями, которые образуются на шероховатых поверхностях несдуваемых плотных отложений. Шероховатая поверхность несдуваемых отложений способствует отложению рыхлой золы и тем самым вызывает увеличение коэффициента загряз-

нения. Из рис. 9—9 видно, что основное загрязнение сдуваемыми отложениями происходит в зависимости от скорости газа в течение 3,5—8 ч работы после обдувки, после чего дальнейшее загрязнение продольно

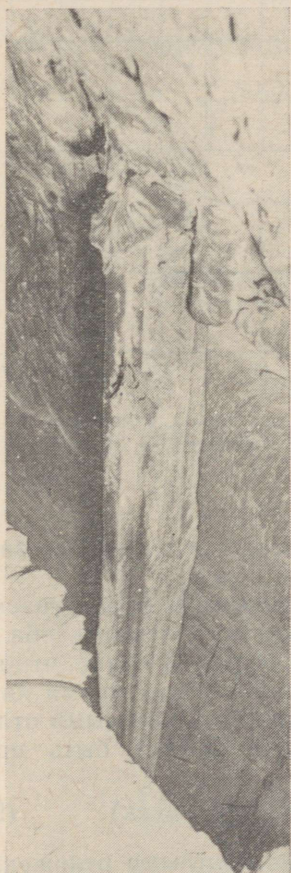


Рис. 9—7. Вид на верхнюю часть опытной ленты после 2680 ч работы в течение второго этапа исследований.

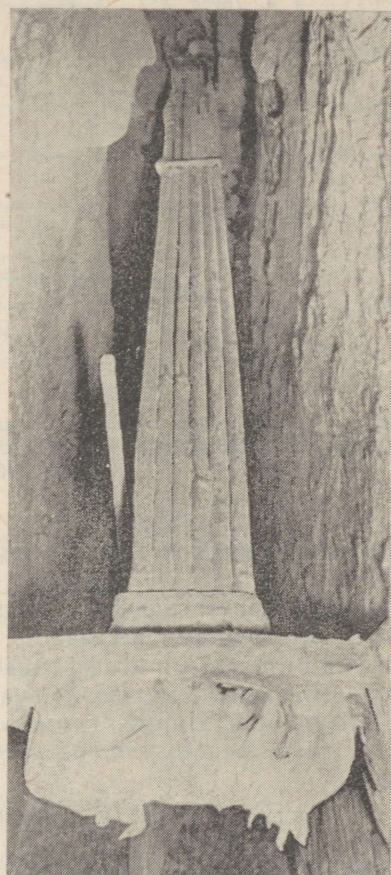


Рис. 9—8. То же, что на рис. 9—7, нижняя часть ленты.

омываемой ширмы является незначительным. Такая стабилизация загрязнений объясняется заполнением шероховатостей плотных отложений рыхлой золой. Опыты показали, что после достижения определенной шероховатости дальнейшее загрязнение плотными отложениями происходит за счет увеличения их толщины при мало меняющейся шерохова-

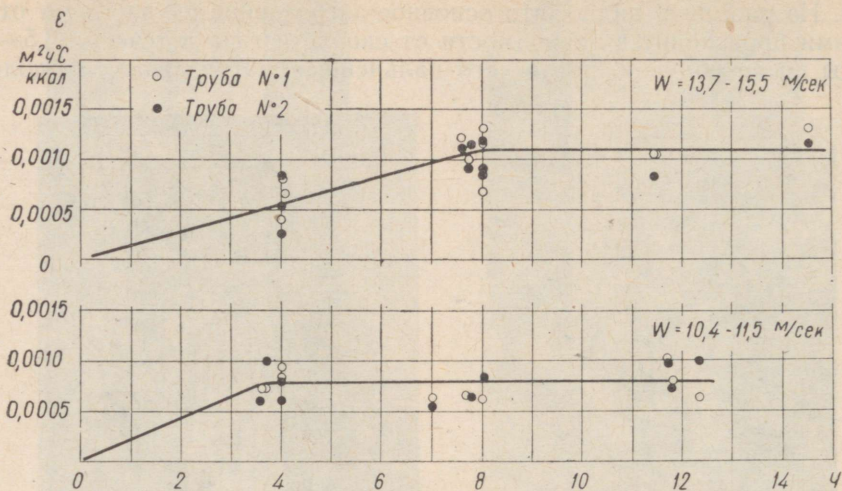


Рис. 9—9. Изменение тепловых сопротивлений, сдуваемых отложений на шероховатой поверхности плотных отложений в зависимости от времени между обдувками.

тости их поверхности и при постоянной величине сдуваемого загрязнения.

Одновременное загрязнение сдуваемыми рыхлыми и несдуваемыми плотными отложениями вызывает необходимость учитывать оба вида загрязнений отдельными коэффициентами. Из рис. 9—4 видно, что коэффициент загрязнения, обусловленный сдуваемыми отложениями на продольно омываемой ширме, покрытой шероховатыми плотными отложениями, с достаточной для расчетов точностью может быть принят равным

$$\varepsilon'_{\text{прод}} = 0,001 \text{ (в пределах } \omega = 10 - 18 \text{ м/сек).} \quad (9-3)$$

Коэффициенты загрязнения, обусловленные плотными отложениями  $\varepsilon''_{\text{прод}}$ , были определены приближенно на основе роста теплового сопротивления труб во времени (рис. 9—10). Аналогично опытам с одиночными трубами (гл. 8) загрязнение ширмы плотными отложениями является также постоянно развивающимся процессом. Максимальные значения  $\varepsilon''_{\text{прод}}$  были получены к концу второго этапа исследований (после 2600 ч работы). Для крайней и средней петель ленты были получены соответственно

$$\varepsilon''_{\text{прод}} \approx 0,003 \text{ и } 0,002.$$

За этот период обдувка производилась в среднем один раз в сутки.

Плотные отложения могут быть удалены с труб только при текущем

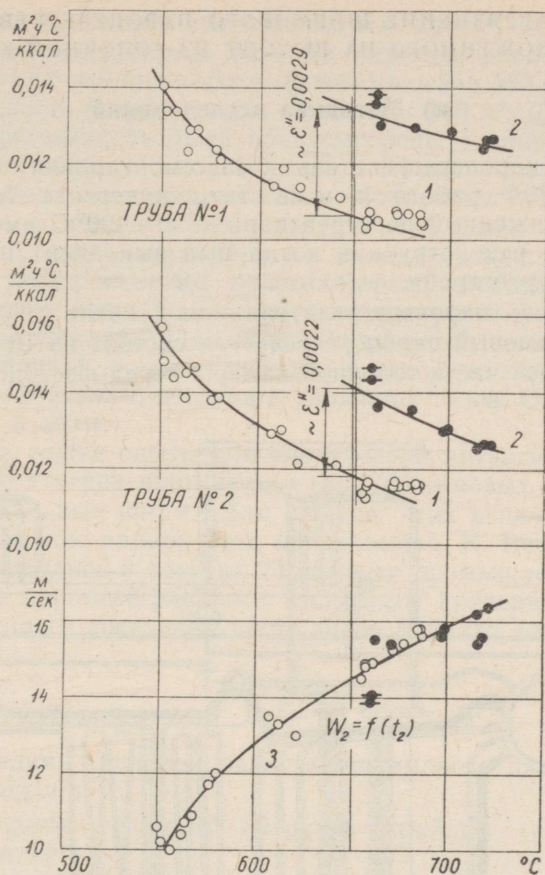


Рис. 9—10. Тепловое сопротивление труб опытной ленты после обдувки в зависимости от температуры газа.

1 — тепловое сопротивление труб без плотных отложений; 2 — то же, покрытых плотными отложениями после 2600—2674 ч работы; 3 — скорости газа при опытах.

ремонте котла. Следовательно, скорость роста плотных отложений в пароперегревателе определяет, по условиям поддержания температуры перегрева пара, длительность межремонтного периода работы котла. Низкие опытные коэффициенты загрязнения в условиях образования плотных отложений на продольно омываемых трубах указывают на целесообразность применения продольно омываемых ширмовых пароперегревателей в котлах, предназначенных для сжигания сланцев.

### 9—3. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ШИРМОВОГО ПАРОПЕРЕГРЕВАТЕЛЯ, РАСПОЛОЖЕННОГО НА ВЫХОДЕ ИЗ ТОПОЧНОЙ КАМЕРЫ

#### а) Методика исследований

Ширмовый пароперегреватель был смонтирован на котле типа ЦКТИ-БКЗ 75-39Ф, работающем на сланце-кукерсите. До реконструкции котел имел пониженный перегрев пара ( $390\text{--}400^\circ\text{C}$  вместо требуемого  $425^\circ\text{C}$ ). Проект реконструкции котла был выполнен Ленфилиалом института «Оргэнергострой».

Расположение пароперегревателя на котле представлено на рис. 9—11. Ширмовый пароперегреватель состоит из 10 ширм, расположенных в верхней части топочной камеры перед фестоном. Ширмы рас-

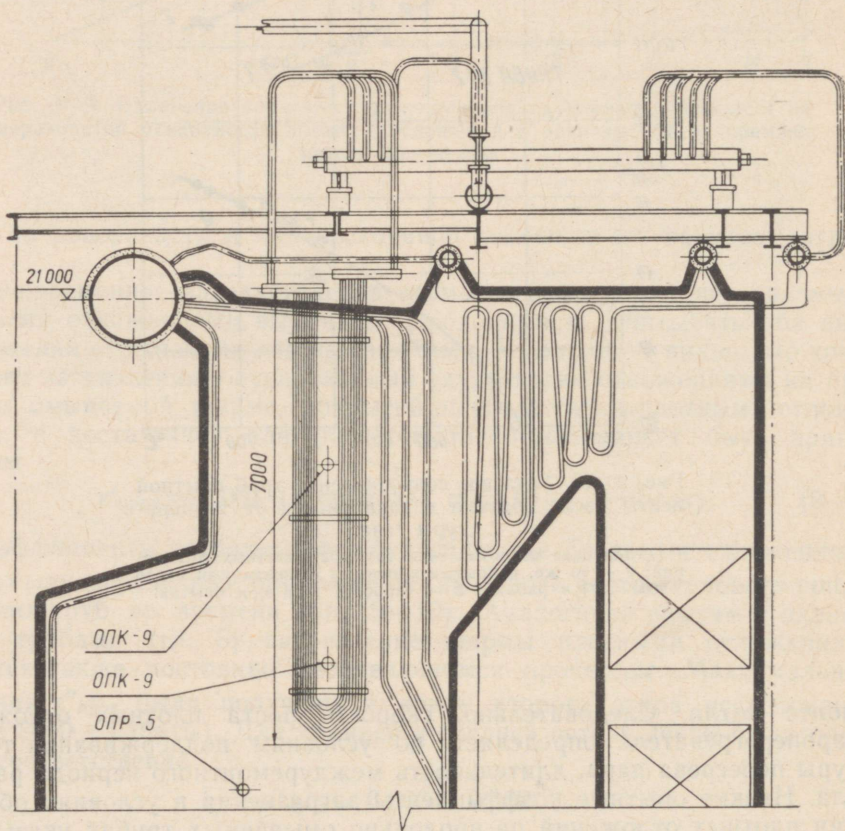


Рис. 9—11. Расположение ширмового пароперегревателя на котле ЦКТИ-БКЗ 75-39Ф.

положены по ширине котла с шагом 600 мм, кроме крайних ширм, расстояние которых от плоскости боковых экранов равно 500 мм. Трубы диаметром  $38 \times 4,5$  мм были изготовлены из стали 15ХМ. Общая строительная поверхность нагрева ширм составляет 140 м<sup>2</sup>. Для обдувки ширмового пароперегревателя были предусмотрены 4 аппарата ОПК-9 (по два аппарата на каждой боковой стене). Кроме того боковые ширмы находились в зонах действия экранных обдувочных аппаратов ОПР-5.

При опытах измерялись температура пара перед ширмовым пароперегревателем, температура пара на выходе из каждой ширмы, температура газа перед водяным экономайзером (отсосными приборами), расход пара через каждую ширму, температура воды до и после поверхностного пароохладителя, состав газа перед экономайзером и за котельной установкой, а также расходы и давление пара и воды, температура питательной воды, воздуха и уходящих газов. Отбирались также пробы топлива и золы.

Проводились также опыты для определения интенсивности лучистых тепловых потоков перед ширмами, в междуширмовых пространствах и в плоскости отдельных ширм. Для замера этих величин были использованы электрические радиометры, описанные А. К. Внуковым [Л. 114].

Опыты проводились в течение 23 месяцев промышленной эксплуатации ширмового пароперегревателя. Основным критерием для установления загрязненного состояния ширм было принято соотношение

$$x = \frac{q_{ш}}{q_{ш.кр}}, \quad (9-4)$$

где  $q_{ш}$  — средняя тепловая нагрузка ширмового пароперегревателя, ккал/м<sup>2</sup>ч;

$q_{ш.кр}$  — средняя тепловая нагрузка крайних (боковых ширм), ккал/м<sup>2</sup>ч.

Путем усиленной обдувки крайних ширм приборами ОПР-5 удалось в течение всего периода исследований сохранить их чистое состояние (рис. 9—12 и 9—13). Как видно из рис. 9—13, это было достигнуто за счет сильного износа металла труб. С загрязнением ширмового пароперегревателя, при сохранении чистого состояния крайних ширм, соотношение  $x$  уменьшается.

Определение теплосодержаний и температур газа перед и за ширмовым пароперегревателем производилось на основе средней температуры газа перед водяным экономайзером. При этом определялись следующие величины:

1) Теплосодержание газа перед конвективным пароперегревателем:

$$I_{пп} = I'_{эк} + (\Delta i_{пп} + \Delta i_{по}) \frac{D}{B} \text{ ккал/кг}, \quad (9-5)$$

где  $I'_{эк} = I''_{пп}$  — теплосодержание газа на входе в водяной экономайзер, ккал/кг;

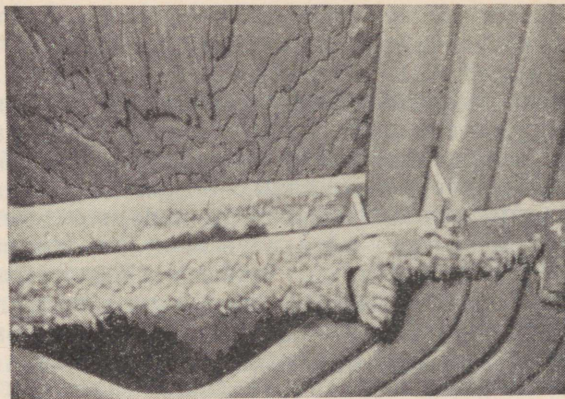


Рис. 9—12. Нижние концы ширм после 751 ч работы. На первом плане ширма № 10, работавшая при систематической обдувке. За нею ширма № 9, работавшая без обдувки.

- $\Delta i_{пп}$  — прирост теплосодержания пара в конвективном пароперегревателе, ккал/кг;
- $\Delta i_{по}$  — снижение теплосодержания пара в парохладителе, ккал/кг;
- $D$  — расход пара через пароперегреватель, кг/ч;
- $B$  — расход топлива, кг/ч.

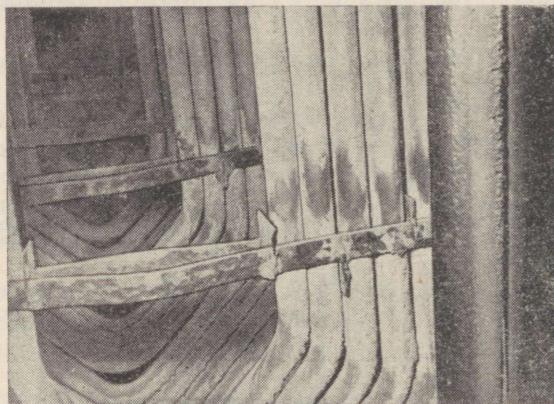


Рис. 9—13. Нижние концы ширм после 23 месяцев эксплуатации. Перед остановкой котел работал 43 сутки с обдувкой ширм № 2—9 один раз в сутки и ширм № 1 и 10 4 раза в сутки. На первом плане справа трубы ширмы № 10.

2) Теплосодержание газа перед фестоном:

$$I'_{\phi} = I'_{\text{пп}} + \Delta i_{\text{ш}} \left( m_1 \frac{H_{\phi}}{H_{\text{ш}}} + \frac{m_2}{x} \frac{H_{6. \text{ст}}^{\phi}}{H_{\text{ш}}} \right) \frac{D}{B} \text{ ккал/кг}, \quad (9-6)$$

где кроме отмеченных выше величин:

$\Delta i_{\text{ш}}$  — прирост теплосодержания пара в ширмовом пароперегревателе, ккал/кг;

$H_{\text{ш}}$  = 105,5 м<sup>2</sup> — эффективная лучевоспринимающая поверхность ширмового пароперегревателя;

$H_{\phi}$  = 90,0 м<sup>2</sup> — поверхность нагрева фестона;

$H_{6. \text{ст}}^{\phi}$  = 10,4 м<sup>2</sup> — эффективная лучевоспринимающая поверхность боковых экранов в газоходе фестона;

$m_1$  — соотношение тепловых нагрузок поверхностей нагрева фестона и ширмового пароперегревателя;

$m_2$  — соотношение тепловых нагрузок поверхностей нагрева бокового экрана и ширмового пароперегревателя.

Определение тепловосприятости фестона по формуле (9—6) пропорционально тепловосприятости ширмового пароперегревателя основывается на одинаковых условиях работы этих поверхностей нагрева: обе поверхности находятся в зонах действия одних и тех же обдувочных приборов и обдуваются одновременно.

3) Теплосодержание газа перед ширмовым пароперегревателем (на выходе из топки):

$$I'_{\text{ш}} = I'_{\phi} + \Delta i_{\text{ш}} \left( 1 + \frac{m_2}{x} \frac{H_{6. \text{ст}}^{\text{ш}}}{H_{\text{ш}}} - m_3 \frac{H_{\text{л}}^{\text{ш}}}{H_{\text{ш}}} + m_4 \frac{H_{\text{пот}}^{\text{ш}}}{H_{\text{ш}}} \right) \frac{D}{B} \text{ ккал/кг}, \quad (9-7)$$

где кроме отмеченных выше величин:

$H_{6. \text{ст}}^{\text{ш}}$  = 13,3 м<sup>2</sup> — эффективная лучевоспринимающая поверхность боковых экранов в районе ширмового пароперегревателя;

$H_{\text{л}}^{\text{ш}}$  = 41 м<sup>2</sup> — лучевоспринимающая поверхность ширмового пароперегревателя, входящая в суммарную лучевоспринимающую поверхность топки;

$H_{\text{пот}}^{\text{ш}}$  = 6,5 м<sup>2</sup> — эффективная лучевоспринимающая поверхность потолочного экрана в районе ширмового пароперегревателя;

$m_3$  — соотношение тепловых нагрузок поверхностей

$$H_{\text{л}}^{\text{ш}} \text{ и } H_{\text{ш}};$$

$m_4$  — соотношение тепловых нагрузок поверхностей

$$H_{\text{пот}}^{\text{ш}} \text{ и } H_{\text{ш}}.$$

Соотношение тепловых нагрузок  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  и  $m_4$ , входящие в фор-

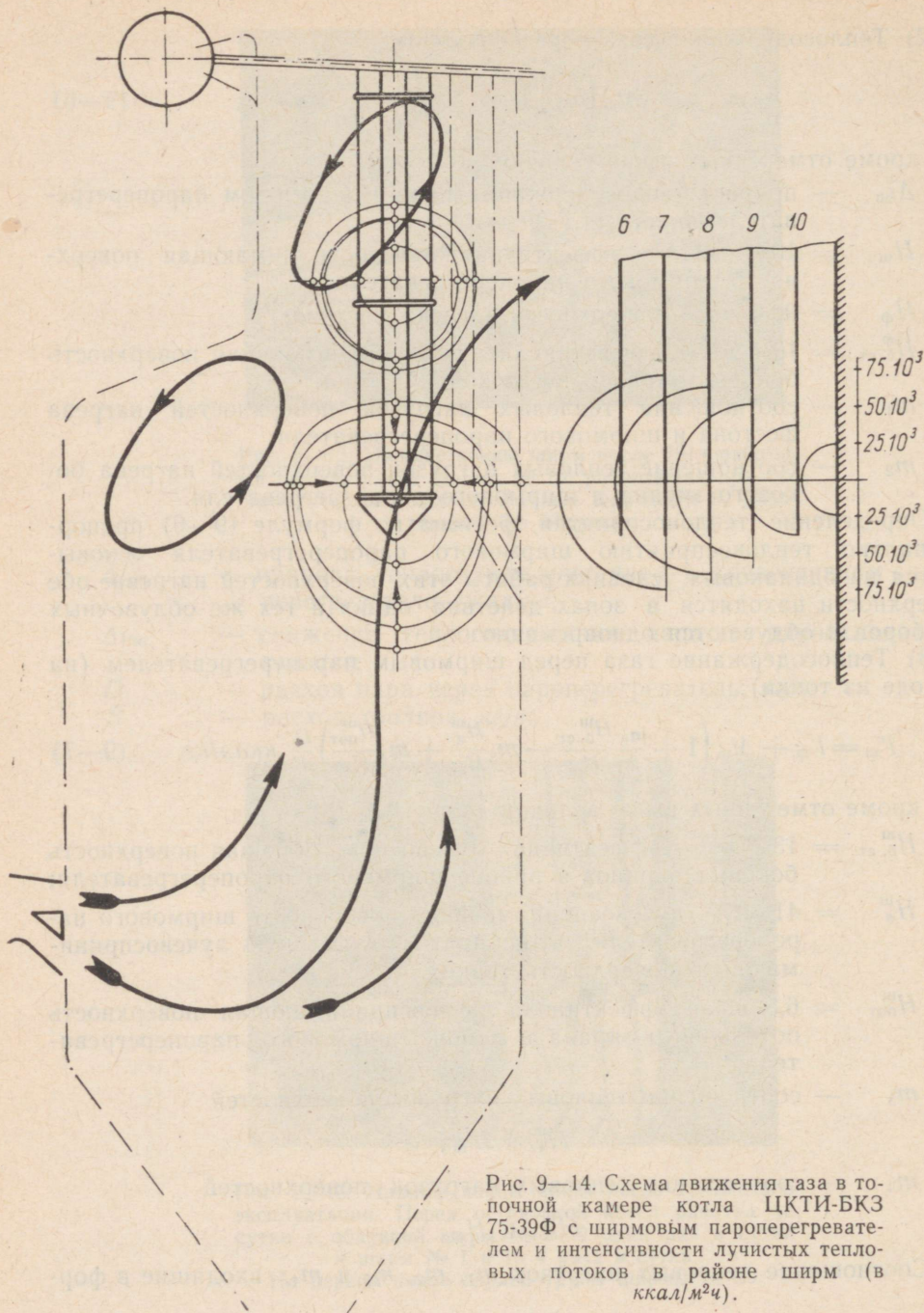


Рис. 9—14. Схема движения газа в топочной камере котла ЦКТИ-БКЗ 75-39Ф с ширмовым пароперегревателем и интенсивности лучистых тепловых потоков в районе ширм (в ккал/м<sup>2</sup>ч).

мулы (9—6) и (9—7), определялись радиометрами при  $D = 65—75$  т/ч и  $x = 0,6—1,4$ . Были получены следующие данные:

$$m_1 = 1,05; m_2 = 0,78; m_3 = 0,32 \text{ и } m_4 \approx 0,3.$$

Низкое тепловосприятие ширмового пароперегревателя от излучения из топочной камеры ( $m_3 = 0,32$ ) является результатом отсутствия теплопоглощения через переднюю грань камеры, образованную ширмами. Даже наоборот, имеется тенденция излучения из объема камеры

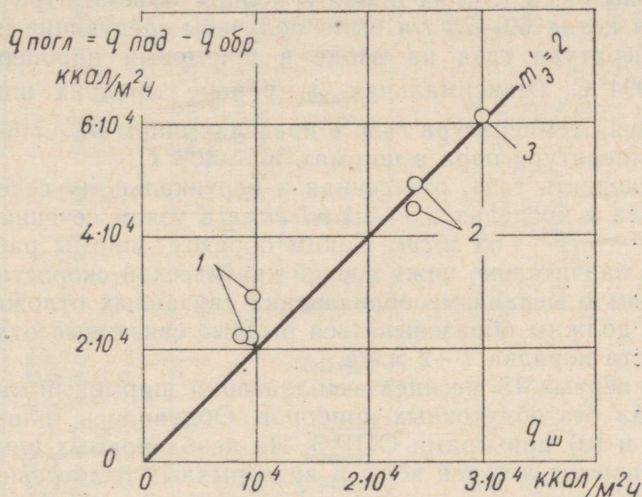


Рис. 9—15. Среднее по ширине топки теплопоглощение газового объема ширмового пароперегревателя через его нижнюю грань в зависимости от загрязненного состояния при  $D = 67—75$  т/ч.

1 — сильно загрязненные ширмы после длительной работы без обдувки ( $x = 0,59$ ); 2 — загрязненные ширмы 1 сутки после обдувки ( $x = 1,17$ ); 3 — чистые ширмы непосредственно после обдувки ( $x = 1,37$ ).

ширм в топочный объем через указанную плоскость. Это объясняется условиями омывания ширмового пароперегревателя при фронтальном расположении амбразур шахтных мельниц и опущенном на 3—3,5 м вниз потолке передней части топочной камеры. Из рис. 9—14 видно, что основной поток топочного газа прижимается к задней стенке топки, а в ее верхней части образуются застойные зоны с низкой температурой газа. Заметное излучение в камеру ширм ( $m_3' = 2$ ) имеет место лишь через нижнюю грань камеры (рис. 9—15).

На основе величин теплосодержаний, подсчитанных по формулам (9—6) и (9—7), были определены средние температуры газа перед и за

ширмовым пароперегревателем. Соответствующие расчеты были выполнены при значениях коэффициента уноса золы из топки 0,8 и величине присоса в пределах конвективного пароперегревателя, равной 0,05.

### б) Характер загрязнений на ширмах

Всего в течение рассматриваемого периода (23-х месяцев) эксплуатации ширмового пароперегревателя было проведено 117 тепловых балансовых опытов, в т. ч. 44 опыта в полном объеме. При паропроизводительности котла 60—75 т/ч были получены следующие показатели: средняя температура газа на входе в ширмовый пароперегреватель  $\vartheta_{\text{ш}}' = 864 - 994^{\circ}\text{C}$  (максимальная в районе средних ширм 1000—1100 $^{\circ}\text{C}$ ), средняя температура газа в пределах ширм  $\vartheta_{\text{ш}}^{\text{ср}} = 847 - 954^{\circ}\text{C}$  и средняя температура пара в ширмах 365—408 $^{\circ}\text{C}$ .

Средняя скорость газа, отнесенная к вертикальному сечению перед фестоном, была в пределах 2,5—3,1 м/сек, а в узком сечении в верхней части топки — 3,75—4,65 м/сек. Таким образом, ширмы работали при скорости газа значительно ниже первой критической скорости. Согласно представлениям о механизме образования связанных отложений, в таких условиях должны образовываться рыхлые связанные отложения со скоростью роста порядка 1—2 мм/ч.

В течение первых 15 месяцев эксплуатации ширмовый пароперегреватель работал без обдувочных приборов. Обдувались только боковые ширмы (№ 1 и 10) приборами ОПР-5. На необдуваемых ширмах образовывались наросты летучей золы в виде рыхлых слабо связанных отложений, направленные против потока газа (рис. 9—12). Максимальная длина таких наростов, наблюдаемая во время остановок котла, была около 300 мм. Следов плавления отложений на ширмах не наблюдалось. Так как наросты золы были весьма слабо связаны — при прикосновении они осыпались — представляется вероятным их падение с труб во время работы котла. Об этом свидетельствует наличие на поверхности труб под хрупкими наростами более плотного связанного слоя золы. Последний является остатком ранее осыпавшихся наростов. Химический состав таких отложений и летучей золы из батарейного циклона данного котла представлены в табл. 9—1 на рис. 9—16.

Как видно из рис. 9—16 рыхлые гребни по составу мало отличаются от летучей золы, кроме немного более развитой сульфатизации. Это согласуется со схемой образования связанных отложений, представленной на рис. 6—12. Подслой отложений, являющийся остатком более связанных частей осыпавшихся наростов, состоит, в основном, из сульфатов кальция и калия (поз. 3 на рис. 9—16).

При обдувке поверхности нагрева указанные верхние рыхлые слои с нее сдувались и на ширмах остался лишь тонкий (толщиной 1—2 мм) весьма плотный сульфатно-связанный слой.

Таблица 9—1

## Химический состав отложений, взятых с ширмового пароперегревателя

Компонент	Легучая зола из батарейного циклона	Рыхлые наросты	Слабо связанный подслои рыхлых отложений при работе без обдувки		Плотный слой при работе с обдувкой					
			после 3 мес. работы	после 15 мес. работы	после 2 мес. работы (ширма № 9)		после 15 мес. работы (ширма № 10)		после 23 мес. работы (ширма № 10)	
					полный анализ	раств. в воде	полный анализ	полный анализ	раств. в воде	
Нераствор. в воде часть	—	—	—	—	—	51,7	—	—	49,7	
SiO <sub>2</sub>	29,7	28,6	16,8	16,2	11,4	0,3	10,3	9,4	0,2	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0	6,0	6,0	8,1	24,6	0,0	13,0	28,0	0,0	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5	7,5	5,9	6,0	4,2	0,0	2,8	3,9	0,0	
MgO	2,5	3,3	2,1	2,3	1,3	0,7	2,4	1,2	0,8	
CaO	41,4	35,9	20,1	18,1	17,5	12,2	16,9	16,3	12,6	
Na <sub>2</sub> O	} 3,4	0,9	0,7	0,8	2,1	1,5	1,7	1,3	1,3	
K <sub>2</sub> O		3,5	13,6	10,4	12,1	10,4	18,5	11,4	11,1	
SO <sub>3</sub> общ.	6,4	13,6	33,2	37,6	27,8	23,8	36,5	29,5	25,3	
SO <sub>3</sub> сульфат	—	—	—	—	27,0	—	36,1	27,9	—	

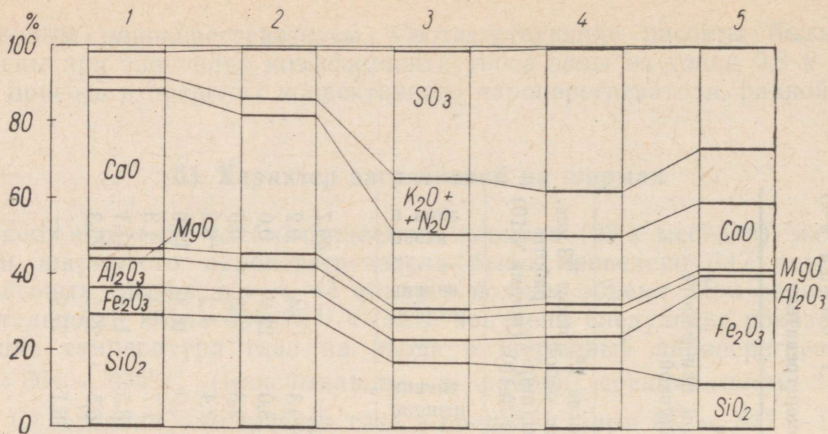


Рис. 9—16. Изменение химического состава отложений на ширмах.

1 — летучая зола из батарейного циклона; 2 — гребни рыхлых отложений; 3 — подслои рыхлых гребней после 3 месяцев работы (толщина 1—3 мм); 4 — то же, после 15 месяцев (толщина 4 мм и более); 5 — то же, после 23 месяцев, в т. ч. 2 последних месяца при регулярной обдувке (плотный слой с толщиной 1—2 мм).

Стороны ширм № 1 и 10, обращенные к боковым экранам, оставались в течение 23 месяцев чистыми и имели даже впоследствии износ металла труб. Противоположные стороны этих ширм имели небольшие плотные отложения, состав которых был близок составу плотных отложений других ширм (табл. 9—1). Химический анализ плотных отложений показывает, что при работе с обдувкой происходит большое изменение в составе отложений. В результате обдувки на трубах остается только наиболее связанная часть золы. Раздельный анализ водорастворимой части отложений (составляло 50,3—48,3%) показывает, что основное количество кальция, калия и натрия находится в этих отложениях в виде сульфатов:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Особо следует отметить большое содержание железа в плотных отложениях. Содержание железа в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  составляло 25—28% против 6—8% в летучей золе и в рыхлых отложениях. Причина проникновения окислов железа в плотные отложения требует дальнейших исследований, так как это указывает на коррозионное влияние отложений на металл труб.

### в) Влияние загрязнений на тепловосприятие ширм

На рис. 9—17 представлен ход изменения во времени соотношения  $x$  (по формуле 9—4). Ширмы № 1 и 10 из-за усиленной обдувки сохраняли в течение всего периода исследований постоянный уровень тепловосприятия, зависящий, в основном, только от температуры газа в пре-

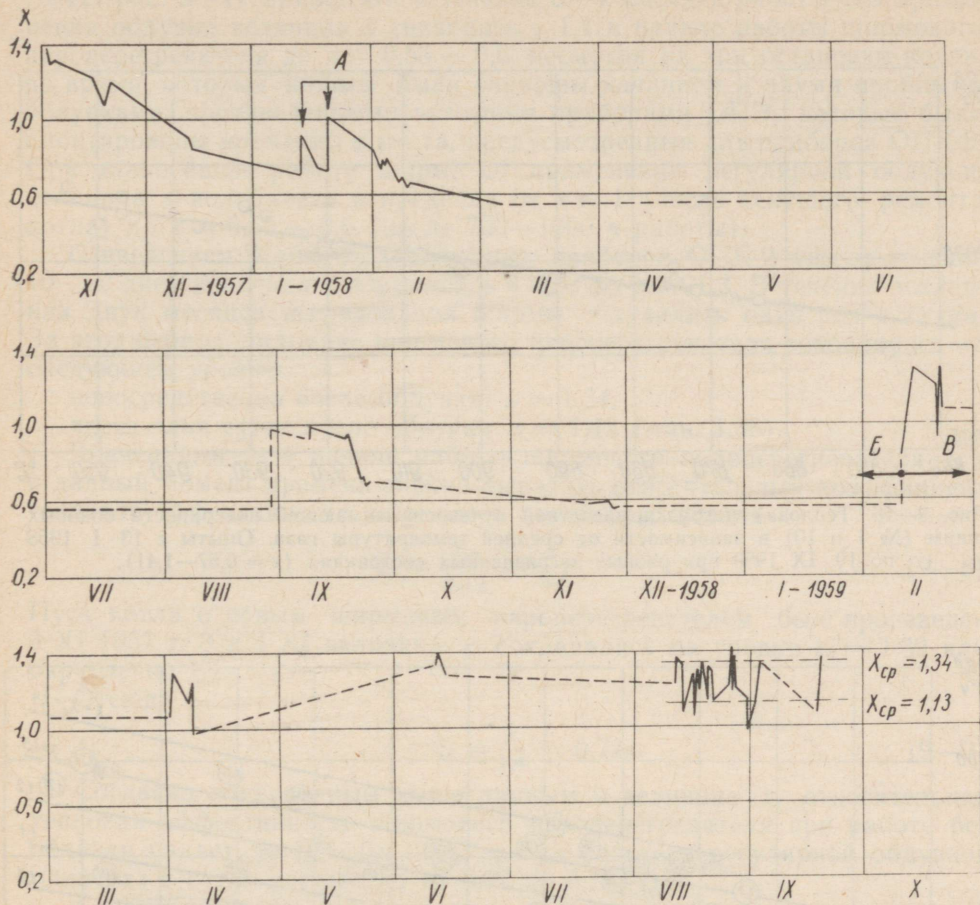


Рис. 9—17. Изменение соотношения  $x = \frac{q_{ш}}{q_{ш.кр}}$  в времени при разных режимах работы

ширмового пароперегревателя.

А — обдувка приборами ОПЭ; Б — работа без применения обдувки; В — наладка и испытание обдувочных приборов ОПК-9.

делах ширм. Это видно из рис. 9—18, где представлены опытные данные тепловой нагрузки ширм №№ 1 и 10 при  $x = 0,67 — 1,41$  за весь период исследований. Отсюда следует, что величина  $x$  достаточно хорошо характеризует загрязненное состояние ширмового пароперегревателя в течение рассматриваемого периода. При этом, с уменьшением величины  $x$  загрязнение ширм №№ 2—9 увеличивается.

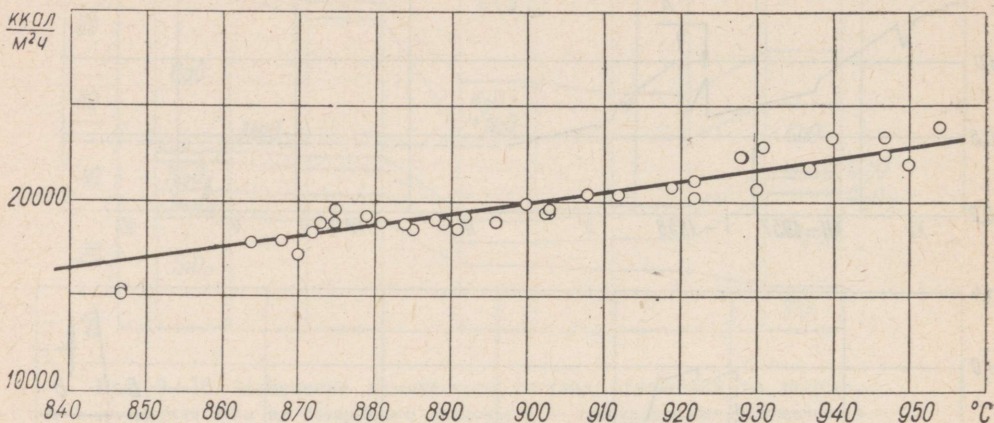


Рис. 9—18. Тепловая нагрузка расчётной лучевоспринимающей поверхности боковых ширм (№ 1 и 10) в зависимости от средней температуры газа. Опыты с 13 I 1958 по 19 IX 1959 при разных загрязнённых состояниях ( $x = 0,67—1,41$ ).

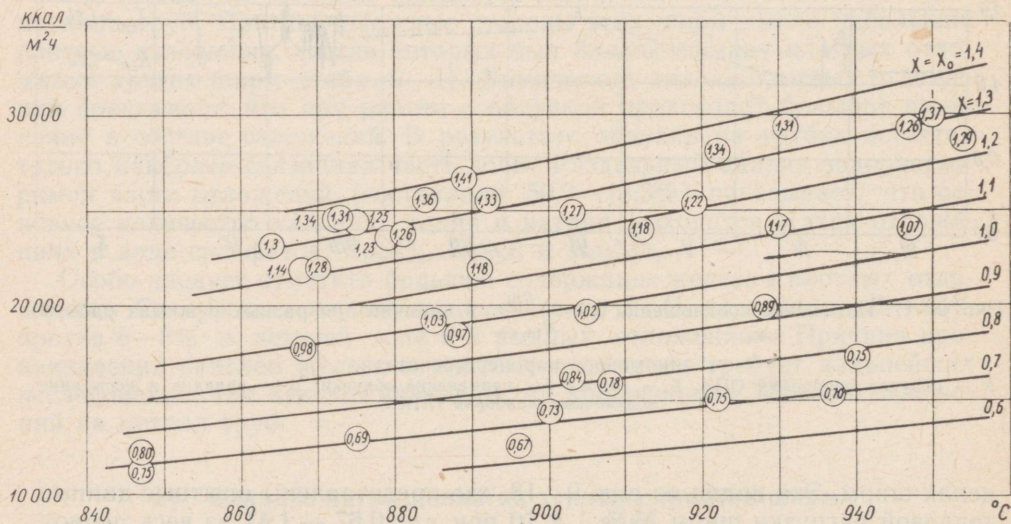


Рис. 9—19. Тепловая нагрузка расчётной лучевоспринимающей поверхности ширмового пароперегревателя в зависимости от средней температуры газа при разных загрязнённых состояниях ( $x = 0,67—1,41$ ).

Из рис. 9—17 видно, что в течение 3—4 месяцев работы без применения обдувки величина  $x$  снизилась с 1,4 в начале работы ширмового пароперегревателя до  $x = 0,55 — 0,6$ , несмотря на три остановки котла, во время которых ширмы были очищены качанием и двумя пробными обдувками, произведенными четырьмя приборами ОПЭ, которые были смонтированы временно в места, предусмотренные для приборов ОПК-9. При дальнейшей работе ширм, до применения регулярной обдувки, величина  $x$  колебалась в пределах от  $x \approx 1$  (после текущего ремонта котла) до  $x = 0,55 — 0,6$  (после 700—1000 ч работы).

С введением в работу обдувочных приборов ОПК-9 уже в течение 10—12 дней величина  $x$  повысилась с 0,83 до 1,2—1,3. В течение последних двух месяцев исследований ширмы обдувались один раз в сутки. За этот период состояние ширмового пароперегревателя сохранялось на следующем уровне:

непосредственно после обдувки:  $x = 1,34$ ,

через одни сутки после обдувки:  $x = 1,13$  (мин. 1,06).

Значениями  $x_0$  в начале работы ширмового пароперегревателя и  $x$  в данный момент времени можно выразить относительный коэффициент тепловой эффективности ширмового пароперегревателя

$$\xi_0 = \frac{q_{ш}}{q_{ш.0}} = \frac{x}{x_0}. \quad (9-8)$$

Пуск котла с новым ширмовым пароперегревателем был произведен 3 XI 1957 г. 3 и 4 XI величина  $x$  сохранялась на уровне  $x_0 = 1,39$  или округленно 1,4.

Отсюда

$$\xi_0 = \frac{x}{1,4} = 0,72x. \quad (9-9)$$

Согласно приведенным выше данным о величине  $x$ , относительная тепловая эффективность ширмового пароперегревателя при работе без обдувки падает до  $\xi_0 = 0,4—0,43$  и при работе с регулярной обдувкой один раз в сутки составляет от 0,95 до 0,75—0,8.

Соответствующие коэффициенты загрязнения, отнесенные к полной (строительной) поверхности нагрева средних (2—9) ширм, являются приближенно следующими:

1) При работе без обдувки:  $\varepsilon = 0,04 — 0,05$ ;

2) При работе с обдувкой:

а) сдуваемая часть отложений

$$\varepsilon = 0,006 — 0,009;$$

б) плотные отложения, образовавшиеся в течение 2—3 месяцев работы в условиях применения обдувки один раз в сутки

$$\varepsilon'' = 0,001 — 0,0015.$$

Из сопоставления величин этих коэффициентов загрязнения, имеющих место при скорости газа значительно ниже первой критической ско-

рости образования плотных отложений ( $\omega < \omega_{кр1}$ ), с коэффициентами загрязнения труб, имеющих как и рассматриваемые ширмы  $A_{прод}^{\Phi} = 0$  (рис. 8—9), но работающих при  $\omega > \omega_{кр1}$ , видно большое преимущество низкой скорости газа. Несмотря на более высокие температуры газа (до  $1000^{\circ}\text{C}$ , и с учётом неравномерности поля температур, до  $1100^{\circ}\text{C}$ ), загрязнение плотными отложениями, возникшими в результате обдувки, происходит в десятки раз медленнее, чем рост плотных отложений в результате высокой скорости газа.

Недостатком исследуемых ширм является быстрый рост рыхлых отложений, что вызывает при обдувке резкие скачки температуры перегретого пара. Очевидно, что наличие таких поверхностей нагрева требует установки быстродействующих регуляторов перегрева пара с диапазоном регулирования, достаточным для снятия пиков перегрева при удалении сдуваемых загрязнений ( $\epsilon'' = 0,006 - 0,009$ ).

В заключение следует отметить, что ширмовый пароперегреватель, не имеющий продольного омывания, является достаточно эффективной поверхностью нагрева при температуре газа ниже  $1000-1100^{\circ}\text{C}$  и при скорости газа ниже  $4,5 \text{ м/сек}$ .

Поскольку, согласно рис. 6—6, повышение скорости от  $4,5 \text{ м/сек}$  до критической скорости  $\omega = 8 \text{ м/сек}$  сопровождается резким повышением скорости роста рыхлых отложений и вызывает тем самым необходимость более частой обдувки, в результате чего повышается и скорость роста плотного слоя отложений на трубах, то возможность работы поперечно и косо омываемых ширм при скорости газа в пределах  $4,5-8 \text{ м/сек}$  требует экспериментального исследования.

#### 9—4. РАСЧЕТ ИЗЛУЧЕНИЯ МЕЖДУШИРМОВЫХ ГАЗОВЫХ ОБЪЕМОВ

При низких коэффициентах конвективного теплообмена и загрязнения  $\epsilon$ , как это имеет место в ширмовых поверхностях нагрева, особенно при продольном их омывании, ошибка в определении коэффициента теплопередачи  $k$  зависит существенно от точности определения коэффициента теплоотдачи излучением  $\alpha_{л}$ . Например, при:

$$\frac{\alpha_{к}}{\alpha_{л}} = 0,25, \quad \alpha_{л} = 100 - 200 \text{ ккал/м}^2\text{ч } ^{\circ}\text{C}$$

и

$$\epsilon = 0,001 - 0,005 \text{ м}^2\text{ч } ^{\circ}\text{C/ккал},$$

ошибка при определении  $\alpha_{л}$  в  $1,5-3\%$  вызывает ошибку в определении  $k$  около  $1\%$ .

Коэффициент теплоотдачи излучением продуктов сгорания, отне-

сенный к полной поверхности нагрева, определяется для запыленного потока при  $p = 1$  ата по следующей формуле [Л. 27]:

$$\alpha_n = 4,48a_n \frac{T^4 - T_{ст}^4}{T - T_{ст}}. \quad (9-10)$$

Входящий в формулу (9-10) степень черноты потока газа  $a_n$  определяется по упрощенной одномерной схеме согласно формуле:

$$a_n = 1 - e^{-ks}. \quad (9-11)$$

Несложный анализ показывает, что входящая в формулу (9-11) суммарная сила поглощения  $ks$  выражается формулой:

$$ks = -\ln \left[ \frac{1}{\pi H} \int_{\lambda=0}^{\infty} \int_H \int_{\Omega} e^{-k(\lambda)x(\psi)} \cos \psi d\Omega dH d\lambda \right], \quad (9-12)$$

- где  $H$  — полная поверхность нагрева;  
 $d\Omega$  — элементарный телесный угол с вершиной на площадке  $dH$ ;  
 $x(\psi)$  — толщина излучающего слоя по всем направлениям от площадки  $dH$  до ограждающей поверхности;  
 $\psi$  — угол между нормалью площадки  $dH$  и рассматриваемым направлением;  
 $\lambda$  — длина волны излучения.

Рассматривая излучение запыленного потока как серое излучение, можно считать, что коэффициент ослабления лучей  $k$  не зависит от длины волны излучения  $\lambda$ . При этом формула (9-12) упрощается и толщина излучающего слоя определяется по формуле:

$$s = -\frac{1}{k} \ln \left[ \frac{1}{\pi H} \int_H \int_{\Omega} e^{-kx(\psi)} \cos \psi d\Omega dH \right]. \quad (9-13)$$

Формула (9-13) поддается интегрированию только для простых геометрических форм. Для случая двух бесконечных параллельных плоскостей с расстоянием между ними  $a$  получим:

$$s = \bar{m}a = -\frac{1}{k} \ln [-(ka)^2 Ei(-ka) - (ka - 1)e^{-ka}], \quad (9-14)$$

где  $\bar{m} = \frac{s}{a}$  — безразмерный коэффициент в виде фактора формы для данной излучающей системы. Зависимость  $\bar{m} = f(ka)$ , вычисленная по формуле (9-14), представлена на рис. 9-20.

Из формул (9-13) и (9-14) видно, что эффективная толщина излучающего объема  $s$ , входящая в формулу (9-11) зависит, кроме размеров и формы объема и поверхности нагрева, еще от коэффициента ослабления лучей  $k$ .

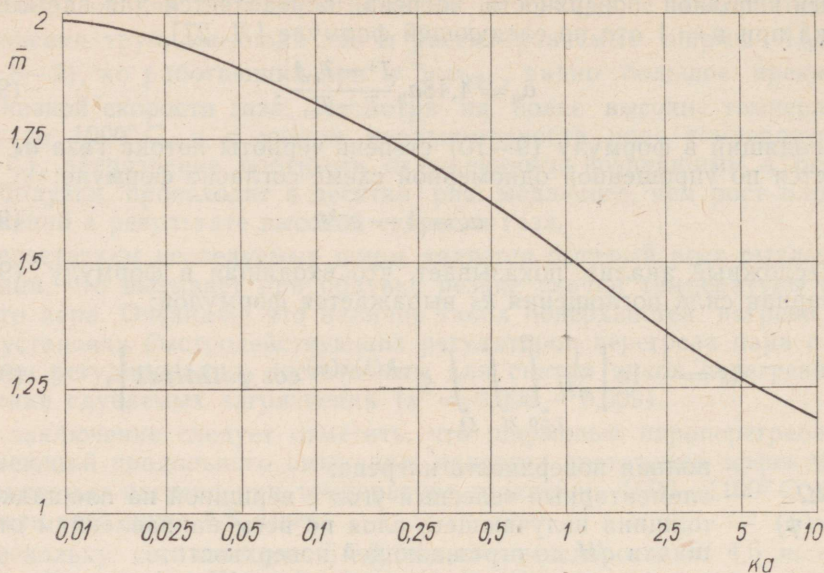


Рис. 9—20.  $\bar{m} = f(ka)$ .

При определении  $s$  по общепринятой для ширмовых поверхностей нагрева формуле

$$s = \frac{1,8}{\frac{1}{a} + \frac{1}{b} + \frac{1}{c}}, \quad (9-15)$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  — высота, ширина и глубина единичной камеры, образованной двумя соседними ширмами, не учитывается зависимость  $\bar{m} = f(ka)$ . Из рис. 9—20 видно, что коэффициент  $\bar{m} = 1,8$  в формуле (9—15) соответствует величине  $ka = 0,11$  или  $ks = 0,2$ . Поскольку коэффициент  $\bar{m}$  уменьшается с увеличением  $k$ , то  $\bar{m} = 1,8$  в (9—15) дает во многих практических случаях преувеличенные значения эффективной толщины излучающего слоя и коэффициента теплоотдачи излучением продуктов сгорания.

Например, при пылевидном сжигании многозольных топлив (сланцев и отходов обогащения углей) суммарный коэффициент ослабления лучей запыленного газового потока имеет значения  $k = 0,9 - 2$ , что дает при расстоянии между ширмами  $a = 0,6$  м значения  $ka = 0,54 - 1,2$  и  $\bar{m} = 1,6 - 1,5$ , т. е. эффективная толщина излучающего объема получается на 10—20% ниже, чем по формуле (9—15). Отсюда видно, что коэффициенты теплоотдачи излучением без учета фактора  $\bar{m} = f(ka)$  являются в данном примере завышенными на 3,5—13%.

Формула (9—15) пригодна для определения эффективной толщины

излучающего слоя лишь при плоских ограждающих поверхностях. В случае волнистых поверхностей, каковыми являются ширмы, составленные из труб, эффективная толщина будет иной. Однако, вследствие сложности интегрирования формулы (9—13) при таких поверхностях нагрева в настоящее время точные расчетные формулы отсутствуют. В первом приближении можно пренебречь излучением относительно малых газовых объемов между касательной плоскостью ширм и трубами, определив  $s$  как для плоскостей и приняв при этом за расчетную лучевоспринимающую поверхность ширм их эффективную лучевоспринимающую поверхность:

$$H_n = H(1 - 2\varphi), \quad (9-16)$$

где  $\varphi$  — угловой коэффициент пары параллельных труб

$$\varphi = \frac{1}{\pi} \left( \arcsin \frac{d}{s_2} + \sqrt{\left(\frac{s_2}{d}\right)^2 - 1} - \frac{s_2}{d} \right). \quad (9-17)$$

Поскольку коэффициент загрязнения  $\epsilon$  и конвективный теплообмен относят к полной поверхности нагрева, то для удобства расчетов к этой же поверхности целесообразно отнести и коэффициент теплоотдачи  $\alpha_n$ . Тогда

$$\alpha'_n = (1 - 2\varphi)\alpha_n. \quad (9-18)$$

Величина поправки  $(1 - 2\varphi) = \frac{2}{\pi} = 0,636$  при  $\frac{s_2}{d} = 1$  указывает на то, что расчетный лучистый теплообмен по принятой методике теплового расчета является завышенным иногда на 50% и более.

Справедливость введения поправки (9—18) на угловой коэффициент труб  $\varphi$  подтверждается удовлетворительным совпадением расчетных и опытных точек на рис. 9—21, где нанесены отношения суммарных коэффициентов теплоотдачи крайних и средних труб опытной продольно омываемой поверхности (описанной в разд. 9—2). С учетом углового коэффициента расчетные коэффициенты теплоотдачи излучением  $\alpha'_n$  при  $s_2 = 37$  мм и  $d = 32$  мм должны иметь соотношение  $\frac{1 - \varphi}{1 - 2\varphi} = 1,22$ , что учтено при составлении расчетных данных, приведенных на рис. 9—21.

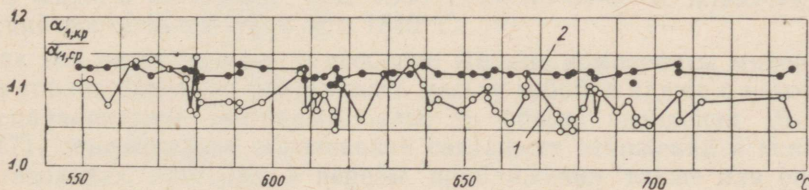


Рис. 9—21. Отношения коэффициентов теплоотдачи крайних и средних труб опытной продольно омываемой ширмы.

1 — опытные данные; 2 — расчетные данные с учетом углового коэффициента между трубами.

Необходимость введения поправки на угловой коэффициент труб  $\varphi$  вытекает также из опытов с ширмовым пароперегревателем, расположенным на выходе из топочной камеры (разд. 9—3). Кривая  $x = x_0 = 1,4$  на рис. 9—19, представляющая тепловую нагрузку ширмового пароперегревателя в чистом его состоянии, составляет лишь 0,413 от расчётной по нормативной методике. Такой крайне низкий «коэффициент использования» не может быть объяснен только условиями неполного омывания, несмотря на то, что условия омывания, согласно рис. 9—14, не являются хорошими. С введением поправки  $\varphi$  согласно (9—18) коэффициент использования чистого пароперегревателя повышается до 0,574, а вместе с поправкой на  $m$  по рис. 9—20, до 0,61. Полученные коэффициенты использования являются вполне реальными при данной схеме омывания.

## ЗАГРЯЗНЕНИЕ И УСЛОВИЯ РАБОТЫ ТОПОЧНОЙ КАМЕРЫ

### 10—1. СВОЙСТВА МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ СЛАНЦЕВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ УСЛОВИЯ РАБОТЫ ТОПОЧНОЙ КАМЕРЫ

По Г. Ф. Кнорре [Л. 115] одними из основных свойств компонентов золы, существенных для поведения их в топочном процессе и превращения золы в шлак, являются их плавкость и способность реагировать между собой и с окружающей их газовой средой. Соответствующие свойства минеральной части сланцев были рассмотрены в предыдущих главах.

Наиболее низкие температурные характеристики имеют волжские сланцы (средние температуры плавления  $t_3 = 1140 - 1230^\circ \text{C}$ , см. табл. 2—5).

При сжигании указанных топлив может иметь место интенсивное шлакование топочной камеры, несмотря на низкие температуры в топке, вызванные их низкой теплотой сгорания.

Эстонские и ленинградские сланцы имеют более высокие средние температурные характеристики ( $t_3 = 1375 - 1430^\circ \text{C}$ , табл. 2—5), однако, как показано в гл. 3, плавление отдельных минеральных компонентов этих сланцев начинается при  $1050^\circ \text{C}$  и плавление золы отдельных фракций пыли, согласно рис. 3—5, около  $1150^\circ \text{C}$ . Из рис. 3—8 и 3—9 видно, что при  $1250^\circ \text{C}$  зола 30% пылевых фракций сланца-кукерсита находится уже в жидком состоянии, при  $1300^\circ \text{C}$  около 65%, а плавление всех фракций достигается лишь при  $1840^\circ \text{C}$ .

Так как размягченные, а особенно жидкие компоненты минеральной части топлив способны реагировать между собой, а также с некоторыми нерасплавленными частицами золы, то общие уравнения (6—16) и (6—17), описывающие образование связанных отложений в конвективных газоходах, пригодны в первом приближении также для описания процесса загрязнения топочной камеры. Очевидно, что коэффициент  $a$  в этих уравнениях, определяющий долю золы, способной связываться, зависит от относительного количества расплавленных частиц золы и является, таким образом, функцией температуры. При высоких темпе-

ратурах, когда  $a = 1$ , имеет место полное реагирование всей оседающей золы с возможностью образования текучих шлаковых слоев.

При сжигании сланца-кукерсита, в зависимости от его качества (забалластирование сланца происходит обычно за счет увеличения содержания известняка, повышающего температуру плавления золы) и от условий селективной сепарации различных пылевых фракций в сложном аэродинамическом процессе пылевой топки, положение  $a = 1$  достигается в интервале температур примерно от 1200 до 1800° С.

Исходя из температуры плавления наиболее легкоплавких минеральных компонентов сланца-кукерсита и наиболее низкой температуры начала деформации отдельных фракций сланцевой пыли, равных по рис. 3—8 и 3—9 1050° С, можно заключить, что ниже этой температуры могут иметь место лишь плавления некоторых соединений и их смесей, образовавшихся в процессах превращения минералов (смеси  $K_2SO_4$  —  $CaSO_4$  и  $CaS$  —  $CaSO_4$ , сложные сульфаты щелочей и др.). Отсюда вытекает принципиальная возможность уменьшения образования шлаковых отложений в топках путем полного экранирования топочной камеры и поддержания такого режима в топке, чтобы температура газа вблизи стен и на выходе из топочной камеры не превышала 1050° С. В действительности такое положение может иметь место только при низком давлении в котле и при отсутствии радиационных пароперегревателей в топке, т. е. при низких температурах стенки экранных поверхностей. Слой топочного газа вблизи чистого или малозагрязненного экрана имеет достаточно низкие температуры для образования сульфатно-связанных отложений, которые согласно материалам гл. 5, могут образовываться в интервале температур от примерно 300° С до 850—1150° С. Следовательно, при температурах газа ниже температур плавления и размягчения золы отдельных фракций пыли, загрязнение топочных поверхностей нагрева должно подчиняться законам образования сульфатно-связанных отложений, приведенных в гл. 6.

На основе вышеизложенного можно отметить следующие основные факторы, определяющие характер шлакования и загрязнения топки для факторного сжигания сланца-кукерсита:

1) Температура топочного газа вблизи топочных экранов и на выходе из топки. С повышением температуры выше 1050—1150° С происходит резкое повышение относительного количества расплавленных частиц в летучей золе и появляются условия для шлакования топки. При более низких температурах газа поверхности нагрева работают в условиях образования сульфатно-связанных отложений.

2) Температура поверхности нагрева. При низких температурах поверхности связывание отложений в непосредственной близости экранных труб не происходит и отложения легко удаляются обдувкой.

3) Аэродинамика топочной камеры, определяющая условия массообмена запыленного топочного газа и экранных поверхностей и характер отложений (рыхлые при  $\omega < \omega_{кр1}$  и плотные при  $\omega > \omega_{кр1}$ ). Очевидно,

что важное значение имеют местные скорости топочного газа вблизи экранов и направление потока по отношению к экранным трубам. При подобных полях скоростей и равных температурах в топках условия загрязнения определяет средняя скорость потока в поперечном сечении топочной камеры  $F_T$ . Согласно рис. 6—6, при низких скоростях газа,  $\omega < \omega_{кр1}$ , как это обычно имеет место в топочных камерах, увеличение скорости газа вызывает резкое увеличение скорости роста связанных рыхлых отложений. В результате этого увеличивается частота обдувок топки, что, при достаточно высокой температуре металла труб, приводит к ускоренной «переработке» рыхлых отложений в плотный слой.

Таким образом, при сжигании сланца-кукерсита топка котла высокого давления работает при постоянно меняющемся загрязнении: за период между обдувками происходит загрязнение рыхлыми отложениями, а за весь период работы котла, с ремонта до ремонта, происходит непрерывный рост плотного слоя отложений. В котлах низкого давления рост плотного слоя не имеет места, так как обдувочные приборы удаляют с труб практически полностью рыхлый слой отложений.

Косвенным показателем скорости потока в топке является теплонапряжение поперечного сечения топки

$$\frac{BQ_H^p}{F_T} \text{ или } \frac{BQ_T}{F_T} \text{ ккал/м}^2\text{ч,} \quad (10-1, 10-2)$$

где  $F_T$  — поперечное сечение топки, м<sup>2</sup>;

$B$  — расход топлива, кг/ч;

$Q_H^p$  — низшая теплота сгорания топлива, ккал/кг;

$Q_T$  — полезное тепловыделение в топке, ккал/кг.

Следовательно, теплонапряжение поперечного сечения топки должно также характеризовать скорость загрязнения топочной камеры.

С увеличением проектной мощности котлоагрегата, при сохранении постоянной величины теплонапряжения топочного объема  $\frac{BQ_H^p}{V_T}$ , теплонапряжение поперечного сечения топки увеличивается приблизительно пропорционально тепловой мощности котлоагрегата в степени 2/3. Например, при увеличении проектной мощности котлоагрегата в 3 раза теплонапряжение поперечного сечения его топки увеличивается приблизительно в 2,1 раза. Отсюда следует, что увеличение мощности котлоагрегатов сопровождается обострением вопросов загрязнения топочной камеры.

Загрязнение полностью экранированной топочной камеры работающих в настоящее время котлов среднего давления паропроизводительностью 75 т/ч, оборудованной шахтными мельницами с фронтальным расположением амбразур, при пользовании обдувочными приборами ОПР-5, не ограничивает мощности котла и длительности его безостановочной работы при сжигании эстонских, гдовских или волжских сланцев [Л. 66]. Расчет теплообмена в топке по нормативному методу (условный коэффициент загрязнения  $\xi = 0,70$ ) не приводит к существенным ошибкам в оценке температуры газа на выходе из топки, соответствующей обычным условиям эксплуатации [Л. 116]. Тепловая нагрузка топочного объема таких котлов не превышает обычно 105 000 ккал/м<sup>3</sup>ч, а тепловая нагрузка поперечного сечения топки —  $1,3 \cdot 10^6$  ккал/м<sup>2</sup>ч. Температура металла экранных труб, в соответствии с давлением в котле, составляет приблизительно 250° С. На рис. 10—1 приведена схема котла БКЗ 75-39Ф с указанием мест расположения обдувочных приборов ОПР-5, а на рис. 10—2 виды на экранные поверхности его топки после примерно одного года работы от последнего капитального ремонта, во время которого производили их ручную чистку. Котел работал на сланце-кукерсите. Обдувку топки производили во время эксплуатации 1—3 раза в сутки, при этом обычно не пользовались приборами на уровне амбразур шахтных мельниц. Из рис. 10—2 видно, что боковой экран в районе действия верхних приборов ОПР-5 очищен до металлического блеска. Фронтальный экран, фестон и участки заднего и боковых экранов на уровне амбразур, не подвергающиеся обдувке, загрязнены рыхлыми, слабо связанными отложениями, которые по химическому составу и по структуре близки отложениям на топочных ширмах при работе их без обдувки, описанным в гл. 9—3.

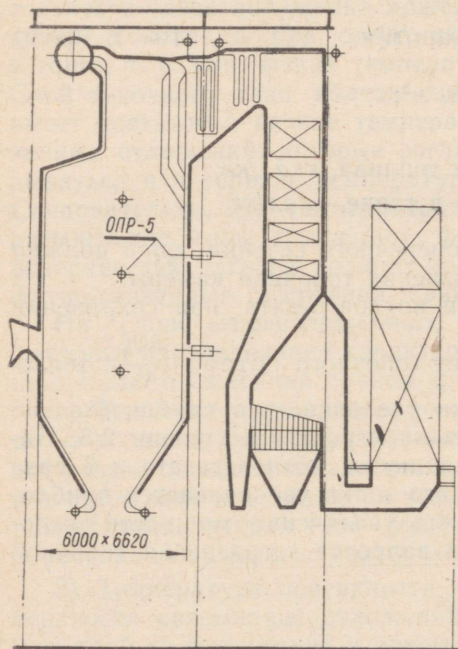
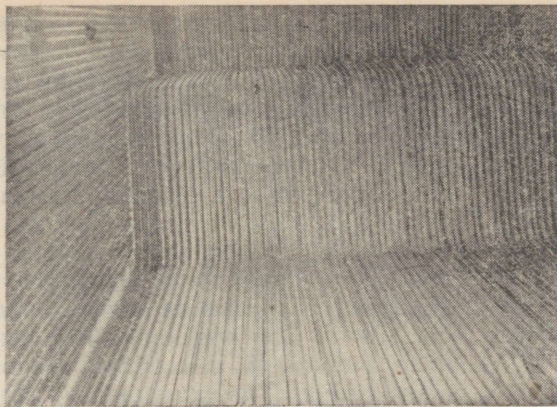


Рис. 10—1. Схема котла БКЗ 75-39Ф с указанием мест расположения обдувочных приборов ОПР-5.

Опытные данные А. М. Гурвича и Г. Е. Ожигова [Л. 116] по тепловой эффективности бокового экрана указанного выше котла, полученные путем измерения прямого и обратного тепловых потоков двухсто-



*a*



*б*

Рис. 10—2. Виды на экранные поверхности топки котла БКЗ 75-39Ф при сжигании сланца-кукерсита.

*a* — верхняя часть топки; *б* — задняя и боковая стенки на уровне амбразур.

ронним радиометром — термозондом, описанным в [Л. 117], показывают, что коэффициент тепловой эффективности

$$\psi_{\text{э}} = \frac{q_{\text{ф}} - q_{\text{обр}}}{q_{\text{ф}}}, \quad (10-3)$$

где  $q_{\text{ф}}$  — тепловой поток, излучаемый факелом и  $q_{\text{обр}}$  — обратный теп-

ловой поток от экрана на факел, в течение суток после обдувки снижался от 0,6—0,7 до 0,45. Преувеличенное значение рекомендуемого для расчетов коэффициента загрязнения  $\xi = 0,7$ , в данном случае, по-видимому, компенсируется соответствующим уменьшением степени черноты факела пламени [Л. 116]. На рис. 10—3 приведено распределение локальных коэффициентов тепловой эффективности по поверхности боковой стенки до и после обдувки [Л. 116].

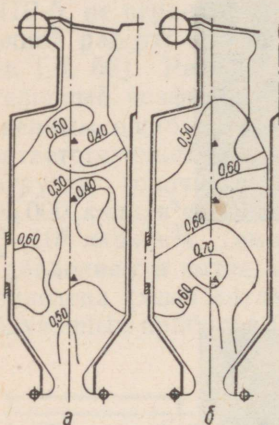


Рис. 10—3. Распределение локальных коэффициентов тепловой эффективности по поверхности левой боковой стенки топки котла БКЗ 75-39Ф при сжигании сланца-кукерсита [Л. 116]. (Треугольниками отмечены места расположения обдувочных приборов).  
а — перед обдувкой; б — после обдувки.

220 т/ч типа ТП-17, с параметрами перегретого пара 100 ата и 540° С, оборудованы четырьмя шахтными мельницами с угловым расположением горелок [Л. 118]. Топка этих котлов имеет размеры поперечного сечения 7,04 × 9,85 м и активный объем  $V_T = 1442 \text{ м}^3$ . Расчетная тепловая нагрузка объема топки составляет 100.000 ккал/м<sup>3</sup>ч, и соответствующая нагрузка поперечного сечения топки —  $2,08 \cdot 10^6 \text{ ккал/м}^2\text{ч}$ . Все стенки топки заэкранированы трубами диаметром 60 мм при шаге 64 мм. Температура металла экранных труб составляет не менее 320° С. Схема котла представлена на рис. 10—4.

Тепловой нагрузке поперечного сечения топки  $1,0—1,3 \cdot 10^6 \text{ ккал/м}^2\text{ч}$ , имеющей место в котлах 75-39 Ф, соответствует средняя скорость газа в поперечном сечении топки около 2,7—3,3 м/сек, а нагрузке

локальных коэффициентов тепловой эффективности по поверхности боковой стенки до и после обдувки [Л. 116]. Усматриваемая из нее общая тенденция к снижению тепловой эффективности по высоте топки не согласуется с фактической картиной загрязнения топки, представленной на рис. 10—2. Это противоречие может быть объяснено методикой измерения тепловой эффективности стенки двухсторонним радиометром. Из-за высокой оптической плотности топочной среды при сжигании сланцев, обусловленной высокой концентрацией летучей золы, интенсивность излучения определяют близкие к поверхности теплоприемника слои газа. В таких условиях двухсторонний радиометр, расположенный на некотором расстоянии от ограничивающей топку поверхности, измеряет не обратное излучение и слоя газа, расположенного между поверхностью и приемником обратного излучения. Этим можно объяснить низкие коэффициенты тепловой эффективности и их независимость от обдувки экрана в верхней части топки, где экраны обычно очищаются обдувкой до металлического блеска.

Резко ухудшались условия работы топочной камеры при сжигании сланца-кукерсита с переходом на более мощные котлы и высокие параметры пара. Котлы паропроизводительностью

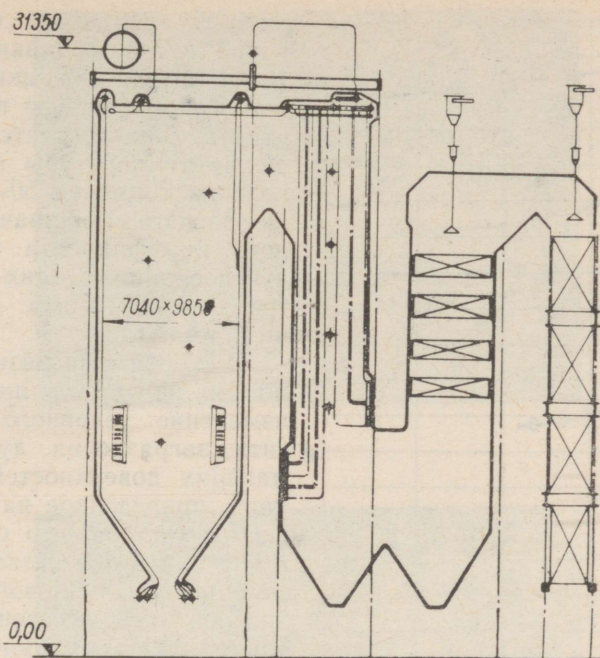


Рис. 10—4. Схема котла ТП-17.

$2,08 \cdot 10^6$  ккал/м<sup>2</sup>ч в котлах ТП-17 — 5,5—6 м/сек. Из рис. 6—6 видно, что такое повышение скорости газа приводит к 4—7-кратному увеличению скорости роста рыхлых сульфатно-связанных отложений в направлении против набегающего потока.

На практике загрязнение топочной камеры котла ТП-17 происходит действительно в несколько раз интенсивнее, чем в котлах 75-39Ф. Обдувка топочных экранов котлов 75-39Ф производится 1—3 раза в сутки, а котлы ТП-17 вынуждены работать с обдувкой экранов через каждые 2—3 часа, т. е. частота обдувки последних в 4—8 раз выше первых.

Высокая частота обдувки экранов котла ТП-17 обусловлена увеличением количества впрыскиваемой в пароохладитель воды до предела (15—16 т/ч), а также необходимостью избегать во время обдувки завалов системы гидрозолаудаления под холодной воронкой топки за счет падения большого количества золы, накопившейся на экранных поверхностях.

Балансовые опыты ОРГРЭС, проведенные при наладке котлов ТП-17, показывают, что в отличие от котлов 75-39Ф, при которых расчет теплообмена в топке по нормативному методу не приводит к существенным ошибкам, теплообмен в топке котлов ТП-17 состав-

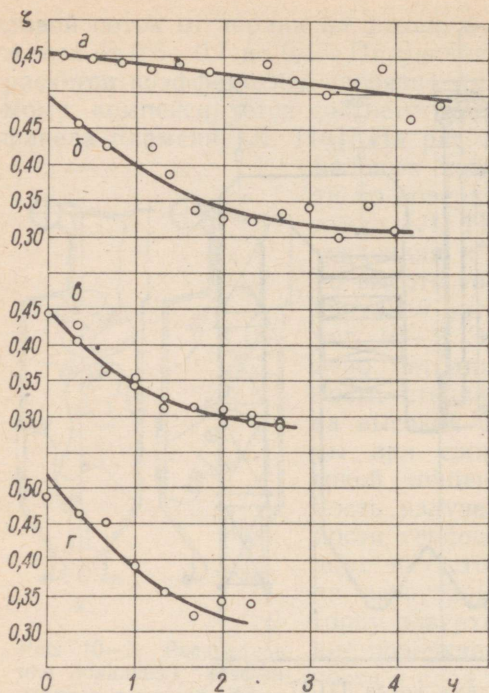


Рис. 10—5. Изменение условного коэффициента загрязнения лучевоспринимающих поверхностей котла ТП-17 в зависимости от времени после обдувки.

$$a - \frac{BQ_p^p}{F_T} = 1,3 \cdot 10^6 \text{ ккал/м}^2\text{ч}; \quad б - 1,7 \cdot 10^6;$$

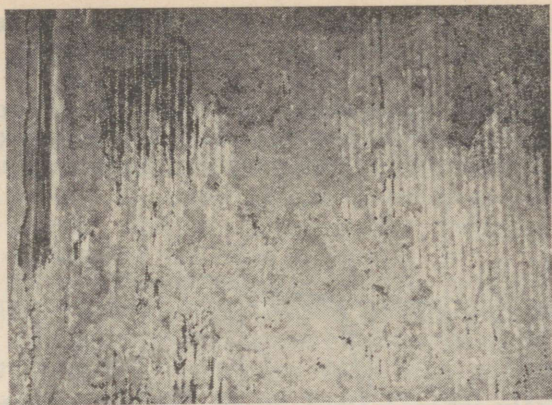
$$в - 1,9 \cdot 10^6; \quad г - 2,2 \cdot 10^6.$$

относительное снижение условного коэффициента загрязнения на эту же величину (15—17%) происходило в течение первых 5—8 ч при нагрузке  $1,3 \cdot 10^6 \text{ ккал/м}^2\text{ч}$  и в течение первых 0,5—1 ч при нагрузке  $1,9—2,2 \cdot 10^6 \text{ ккал/м}^2\text{ч}$ . Тенденция к стабилизации загрязненного состояния топки после некоторого времени работы после обдувки может быть объяснено осыпанием значительных количеств рыхлых отложений под влиянием их собственного веса, а также увеличением теплопроводности отложений в процессе их медленной сульфатизации.

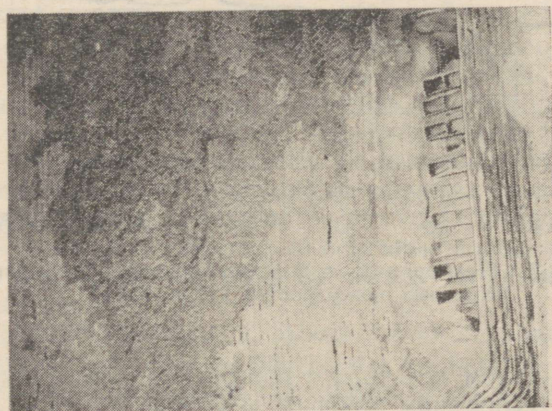
Низкие коэффициенты загрязнения  $\xi = 0,45—0,3$  характеризуют состояние топки после нескольких месяцев работы. На рис. 10—6 представлены виды на экранные поверхности котла ТП-17 после  $\sim 3500$  ч работы от пуска нового котла. Так как во время остановки котла про-

ляет лишь от 90% (непосредственно после обдувки) до 75% (3—4 ч после обдувки) от расчетной. Такому уровню тепловосприятости в топке соответствуют повышение температуры газа на выходе из топки на  $50—150^\circ\text{C}$  выше расчетной и значение условного коэффициента загрязнения лучевоспринимающих поверхностей  $\xi = 0,30—0,45$  (вместо 0,7 по нормам).

О скорости загрязнения топочной камеры дает представление изменение условного коэффициента загрязнения лучевоспринимающих поверхностей  $\xi$  во времени, приведенное на рис. 10—5. Из него видно, что скорость загрязнения топки резко повышается с ростом теплового напряжения поперечного сечения топки. В опытах А. М. Гурвича и Г. Е. Ожигова [Л. 116] коэффициент тепловой эффективности в районе ядра факела снижался в течение первых 10—16 ч после обдувки на 15—17%, а в дальнейшем изменение  $\psi_{\text{э}}$  замедлялось. При этих опытах нагрузка котла была около 55 т/ч, чему соответствует тепловая нагрузка поперечного сечения топки порядка  $1,0 \cdot 10^6 \text{ ккал/м}^2\text{ч}$ . У котла ТП-17



а



б

Рис. 10—6. Виды на загрязненные экранные поверхности котла ТП-17 после 3500 ч работы.  
а — задняя стенка на уровне горелок; б — боковая стенка.

изводилась обдувка экранов, то видимые на рис. 10—6 загрязнения относятся к уплотненным, оставшимся после обдувки отложениям. Расплавленные шлаковые отложения или отложения со следами плавления не были обнаружены. На рис. 10—7 представлены термограммы отложений. Такие термограммы являются характерными для сульфатно-связанных отложений с высоким содержанием сульфата калия ( $K_2SO_4$ ) (см. рис. 4—13), наличие которых указывает на такой же механизм

загрязнения, как и на топочных ширмах, т. е. на образование плотных отложений в результате неполного удаления обдувкой рыхлых отложений.

Увеличение скорости загрязнения топочной камеры котла ТП-17 по сравнению с котлами 75-39Ф несколько больше, чем можно было ожидать на основе увеличения средней скорости потока. Это является, по-

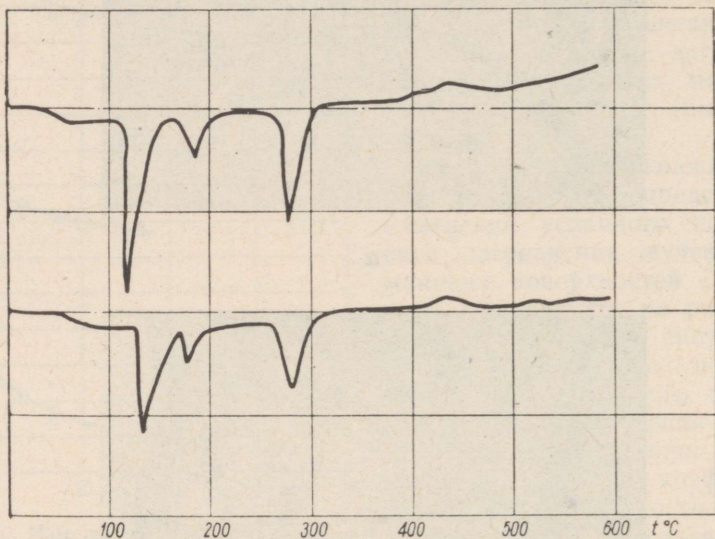


Рис. 10—7. Термограммы сульфатно-связанных отложений с экранных поверхностей котла ТП-17.

видимому, результатом некоторого повышения температуры ядра горения в топке (по оптическим замерам примерно на  $50^{\circ}\text{C}$ ), а также возможно и результатом менее благоприятной аэродинамики топки с угловыми горелками. При угловом расположении горелок в топках образуются значительные зоны с поперечным омыванием экранных труб, склонных к более интенсивному накоплению золы [Л. 119].

### 10—3. ПЕРСПЕКТИВЫ ПОВЫШЕНИЯ ТЕПЛОВОЙ НАГРУЗКИ ПОПЕРЕЧНОГО СЕЧЕНИЯ ТОПКИ ПРИ СЖИГАНИИ СЛАНЦЕВ

Более обстоятельное исследование процессов и механизма загрязнения топочной камеры с целью повышения тепловой нагрузки ее поперечного сечения является важной предпосылкой для создания новых мощных пылесланцевых котлов. До проведения соответствующих исследований повышение тепловой нагрузки поперечного сечения топки выше

2—2,2 · 10<sup>6</sup> ккал/м<sup>2</sup>ч, по-видимому, связано с некоторым риском, так как топка котлов ТП-17 при этих нагрузках загрязняется недопустимо быстро.

Не имея возможности снизить температуру металла поверхностей нагрева и имея лишь очень ограниченные возможности для снижения температуры топочной среды (например путем рециркуляции холодных газов или снижением качества сланца<sup>1</sup>), основным мероприятием для повышения тепловой нагрузки поперечного сечения топки остается улучшение аэродинамики топочной камеры.

Возможности применения топок с жидким шлакоудалением, позволяющих создать стационарный режим шлакования топочной камеры, из-за высоких температур плавления значительной части золы и больших потерь с теплом жидкого шлака могут быть рассмотрены лишь при возможности утилизации шлака в виде ценного строительного материала. Химический состав минеральной части сланца-кукерсита вместе с прослоями известняка почти полностью совпадает с составом шихты для производства портланд-цемента. При плавлении минеральной части такого сланца может быть получен плавленный клинкер, который при содержании в нем 62—64% СаО будет давать доброкачественный цемент с прочностью в 28-дневном возрасте около 400—500 кг/см<sup>2</sup> [Л. 120]. Однако, нерешенные для получения высоких температур порядка 1900—2000° С, необходимых для плавления такого состава в топках котла, технические и экономические вопросы не позволяют в настоящее время конкретно предусматривать сооружение крупных котлов, сжигающих сланцы с жидким шлакоудалением.

Ниже рассматриваются некоторые основные аэродинамические мероприятия для уменьшения массообмена между стенками топки и запыленной топочной средой:

1. Отказ от угловых горелок, вызывающих вихревые потоки топочной среды, направленные поперечно или косо к осям экранных труб.

2. Более полное использование поперечного сечения топки путем выравнивания полей скоростей в сечениях топки. В качестве примера такого выравнивания следует отметить работу В. А. Пермякова по исследованию аэродинамики топочной камеры котла ТП-70 на воздушной модели [Л. 121]. В результате применения «носа» на задней стенке топки с фронтальным расположением горелок, перед поворотом в выходное окно топки, скорости потока вблизи передней и задней стенок топки составляли примерно 0,6—0,65 от средней скорости в сечении, а до этого превышали среднюю в 1,5—4 раза.

3. Применение инвертной топки с потолочным расположением горелок и отводом газа внизу топки, над холодной воронкой. Такая топка позволит наилучшим образом выравнивать поле скоростей в районе

---

<sup>1</sup> Последнее мероприятие оправдывается, если со снижением качества сланца его добыча настолько удешевится, что стоимость сланца в пересчете на условное топливо снизится.

наивысших температур. Например, котлы 450 т/ч 205 ати и 530/530° С для рейнского бурого угля, склонного к образованию сульфатно-связанных отложений золы, с потолочными горелками имеют тепловое напряжение поперечного сечения топки около  $3 \cdot 10^6$  ккал/м<sup>2</sup>ч, против  $2 \cdot 10^6$  ккал/м<sup>2</sup>ч в топках для этого же топлива с фронтальным расположением горелок [Л. 43].

#### 10—4. ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ СЛАНЦА НА ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ

Процесс горения сланца, как топлива с высоким содержанием минерального балласта, следует рассматривать процессом, происходящим при постоянном объеме частиц, т. е. считать, что частицы сланца в процессе горения не изменяют своих первоначальных размеров. Минеральная часть сланца оказывает непосредственное влияние на процесс в стадии горения кокса. Исходя из этого А. А. Отс исследовал горение отдельных частиц и полидисперсной системы частиц сланца [Л. 122, 123, 124]. В то же время горение более распространенных топлив (каменных углей, антрацита и др.) рассматривается как процесс, где их внешние размеры при горении непрерывно уменьшаются.

Процесс горения отдельной ококсавшейся частицы можно представить по следующей схеме, рассматривая горение частицы чисто диффузионным процессом, где скорость химического взаимодействия между углеродом и кислородом намного превышает скорость диффузии последнего к поверхности горения. В начальный момент скорость горения определяется только диффузией кислорода к наружной поверхности частицы. При дальнейшем развитии горения зона реакции переносится во внутрь частицы, где образуется ядро. Ядро от наружной поверхности частицы отделяет зольная оболочка. Со временем толщина оболочки непрерывно увеличивается, увеличивая также внутреннее диффузионное сопротивление. При горении беззольного топлива скорость горения определяется только скоростью диффузии кислорода к наружной поверхности. При горении сланцевого кокса процесс более сложный — скорость горения определяется как внешним, так и внутренним диффузионным потоком кислорода через зольную оболочку к поверхности ядра. Основываясь на сказанном, можно выразить скорость горения ококсавшейся частицы сланца (уменьшение веса частицы на единицу внешней поверхности в единице времени) формулой:

$$K_s = \frac{12}{32} (1 + \xi) \frac{c}{\frac{\Delta}{Nu D} + \frac{\Delta}{2D_i} \left( \frac{\Delta}{\delta} - 1 \right)} \text{ г/см}^2\text{сек}, \quad (10-4)$$

где  $\xi$  — стехиометрический коэффициент, зависящий от отношения  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  в первичных реакциях с углеродом;

$\Delta$  — наружный диаметр частицы;

$\delta$  — диаметр ядра;

$D$  — коэффициент внешней диффузии;  
 $Nu$  — диффузионный критерий Нуссельта;  
 $D_i$  — коэффициент внутренней диффузии;  
 $c$  — весовая концентрация кислорода.

В формуле (10—4) член  $\frac{\Delta}{2D_i} \left( \frac{\Delta}{\delta} - 1 \right)$  учитывает влияние минеральной части сланца на скорость горения ооксовавшейся частицы, которая определяется, главным образом, коэффициентом внутренней диффузии кислорода и диаметром ядра. Для сланцевого кокса  $m = \frac{D_i}{D} \approx 0,29$  [Л. 123]. При горении беззольного кокса  $\rho = \frac{\Delta}{\delta} = 1$  и формула (10—4) упрощается. Из этой формулы видно также, что скорость горения сланцевого кокса в одинаковых условиях меньше скорости горения беззольного кокса за счет диффузионного сопротивления зольной оболочки.

На рис. 10—8 приведены зависимости скоростей горения беззольного кокса (кривая  $\rho = 1,0$ ) и ооксовавшейся частицы сланца соответственно от наружного диаметра частицы и диаметра ядра  $\delta$  при температуре  $T = 1600^\circ \text{K}$  и концентрации кислорода  $0,21 \text{ см}^3/\text{см}^3$ . Из рис. 10—8 видно, что скорость горения сланцевого кокса с уменьшением диаметра ядра непрерывно уменьшается. В начальный момент времени скорость

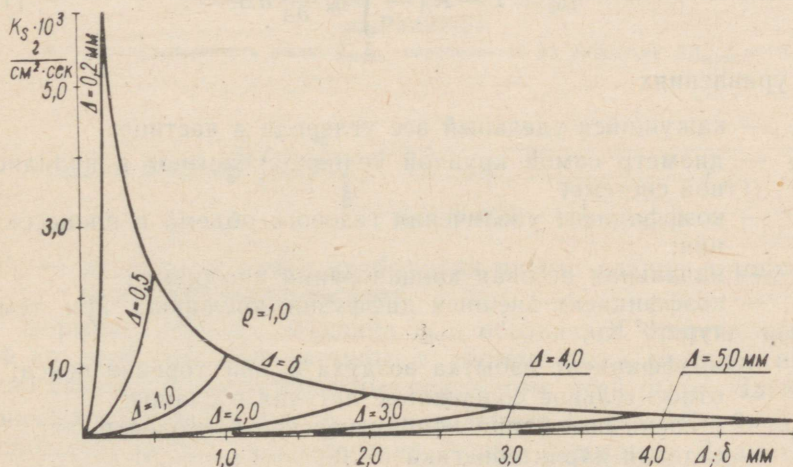


Рис. 10—8. Скорости горения кокса  $K_s$  беззольного топлива и сланцевого кокса (по данным А. А. Отса).

кривая  $\rho = 1,0$  — зависимость скорости горения кокса беззольного топлива от наружного диаметра частицы; кривые  $\Delta$  — зависимости скорости горения частицы сланцевого кокса от диаметра ядра  $\delta$  при разных наружных диаметрах частиц  $\Delta$ .

горения равна скорости горения беззолного кокса. При  $\delta = 0$  скорость горения равна нулю.

При прямомочном процессе горения сланца, что имеет место в камерных топках, большое влияние на процесс горения оказывает высокое содержание летучих в сланце. За счет горения летучих уменьшается концентрация кислорода в начале зоны горения кокса, что, в свою очередь, уменьшает скорость горения кокса. Комплексное влияние минеральной части и содержания летучих веществ на процесс горения полидисперсной системы сланцевой пыли учтено в работе [Л. 124]. В указанной работе получена зависимость для расчета степени выгорания в следующей форме:

$$\tau = \varrho(\Delta; T) \cdot \Phi(\alpha_T; \eta_{\text{кф}}), \quad (10-5)$$

где

$$\varrho(\Delta; T) = \frac{2}{9} \frac{\gamma_{\text{к}} \Delta_{\text{макс}}^2 (1 + \kappa)}{(1 + \xi) c'_0 D_0 \left( \frac{T}{273} \right)^{0,75}}, \quad (10-6)$$

$$\Phi(\alpha_T; \eta_{\text{кф}}) = 3 \left( \alpha_T + \frac{\beta}{1 - \beta} \right) \int_0^{\eta_{\text{к}}} \frac{\sqrt{1 - \eta_{\text{к}}}}{\alpha_T - \eta_{\text{кф}}} \left[ \frac{2}{\text{Nu}} + \frac{1}{m} \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \eta_{\text{к}}}} - 1 \right) \right] d\eta_{\text{к}}, \quad (10-7)$$

$$\eta_{\text{кф}} = 1 - R_{\Delta} - \int_{\Delta}^1 \eta_{\text{к}} \frac{\partial R_{\Delta}}{\partial \Delta} d\Delta. \quad (10-8)$$

В этих уравнениях

$\gamma_{\text{к}}$  — кажущийся удельный вес углерода в частице;

$\Delta_{\text{макс}}$  — диаметр самой крупной условной частицы в полидисперсной системе;

$\kappa$  — коэффициент увеличения газового объема в процессе горения;

$c'_0$  — начальная весовая концентрация кислорода;

$D_0$  — коэффициент внешней диффузии кислорода при температуре  $0^\circ \text{K}$ ;

$\alpha_T$  — коэффициент избытка воздуха в зоне горения кокса;

$\beta$  — относительное содержание летучих в сланце;

$\eta_{\text{кф}}$  — степень выгорания полидисперсной коксовой пыли;

$R_{\Delta}$  — ситовая характеристика пыли;

$\eta_{\text{к}} = 1 - \left( \frac{\delta}{\Delta} \right)^3$  — степень выгорания частицы.

При некоторых допущениях, исходя из уравнения (10-5), А. А. Отс получил для практического расчета тонины помола сланца-кукерсита следующую зависимость:

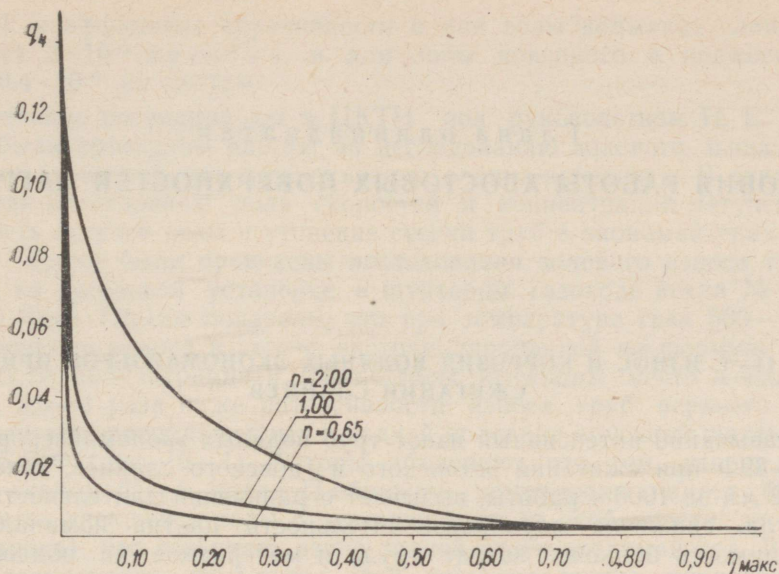


Рис. 10—9. Зависимость механического недожога  $q_4$  полидисперсной пыли сланца-кукерита от степени выгорания  $\eta_{\max}$ , самой крупной условной частицы пыли  $\Delta_{\max}$  построенная на основе закона Розина-Раммлера.

$n$  — полидисперсность пыли;  $\Delta_{\max}$  определяется из равенства  $R\Delta_{\max} = 1\%$ .

$$\Delta_{\max} = 0,0184 a_T^{\frac{9}{10}} \left( \frac{T}{273} \right)^{\frac{3}{8}} \sqrt[3]{\frac{1}{\gamma_k (1 + \varkappa) (1 - \sqrt{1 - \eta_{\max}})}} \cdot \tau'_k, \quad (10-9)$$

где  $\tau'_k$  — разность времени пребывания частиц сланца в топке и времени выгорания летучих.

В формуле (10—9) величина  $\eta_{\max}$  обозначает степень выгорания самой крупной условной частицы в системе пыли, которая непосредственно связана с механическим недожогом всей пыли. Зависимость механического недожога от  $\eta_{\max}$ , приведенная на рис. 10—9, построена на основании закона распределения Розина-Раммлера. Диаметр самой крупной условной частицы при этом определен из равенства —  $R\Delta_{\max} = 0,01$ .

## УСЛОВИЯ РАБОТЫ ХВОСТОВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ НАГРЕВА

### 11—1. ИЗНОС И КОРРОЗИЯ ВОДЯНЫХ ЭКОНОМАЙЗЕРОВ ПРИ СЖИГАНИИ СЛАНЦЕВ

Чрезвычайно интенсивный износ труб водяных экономайзеров в котлах 75-39Ф при сжигании эстонского и гдовского сланцев, доходящий до 1—2 мм за 1000 ч работы, вызывает ограничения длительности работы котла, снижение паропроизводительности против номинальной и необходимость больших затрат труда и материалов на поддержание котлов в рабочем состоянии.

В то же время аналогичные котлы, сжигающие кашпирский сланец, несмотря на то, что приведенная зольность этого сланца в среднем в 2,3 раза выше, чем у сланца-кукерсита, имеют весьма незначительный износ труб водяного экономайзера. По данным А. П. Баранова и И. К. Барштейна [Л. 67], при работе таких котлов замечены следы золотого износа лишь на калачах труб второй ступени экономайзера.

Данные по относительной абразивности зол сланца-кукерсита, кашпирского сланца и подмосковного угля, полученные различными лабораторными методами, не согласуются друг с другом. Принимая за единицу абразивность золы подмосковного угля, относительная абразивность зол по ВТИ составляет для кашпирского сланца 0,6—1,4 для сланца-кукерсита 0,1—0,56 и по ЦКТИ соответственно для кашпирского сланца 0,7—0,9 и для сланца-кукерсита 0,65—1,35. Более высокая относительная абразивность золы сланца-кукерсита получена методом ударного действия золо-воздушного потока в приборе Цейсса-Макензена: 0,9—1,35 от абразивности золы подмосковного угля.

Несмотря на большие пределы колебания этих данных, видно, что зола сланца-кукерсита не обладает «сверхвысокой» абразивностью, чем можно было бы объяснить интенсивный износ труб водяных экономайзеров при сжигании этого топлива.

В расчетных формулах для определения золотого износа котельных труб абразивность золы сланцев, в т. ч. гдовских, принималась на 45% ниже абразивности золы донецкого и подмосковного углей [Л. 125, 126]. В более новых опубликованиях такая относительно низкая абразивность причисляется только волжским сланцам: по Н. В. Кузнецову

[Л. 90], коэффициент абразивности  $a$  для золы волжских сланцев составляет  $3 \cdot 10^{-9}$  мм сек<sup>3</sup>/г ч и для золы донецкого и подмосковного углей  $5.4 \cdot 10^{-9}$  мм сек<sup>3</sup>/г ч.

В течение последних лет в ЦКТИ под руководством И. Е. Дубовского были проведены работы по исследованию золотого износа труб водяных экономайзеров при сжигании сланца-кукерсита. В этих работах были исследованы поля скоростей и концентраций летучей золы, крупность летучей золы и утонение стенки труб в экономайзерах котлов 75-39Ф. Также были проведены исследования золотого износа трубных пучков на стендовой установке в шунтовом газоходе котла № 5 ТЭЦ Кохтла-Ярве. Опыты показали, что при температуре газа 500—550° С интенсивность износа в шунте, экстраполированной по формуле ЦКТИ к скорости, концентрации и тонине золы, имеющим место в экономайзере, в 2,5—3 раза ниже интенсивности износа труб верхнего пакета экономайзера, расположенных в задней половине опускной шахты котла БКЗ 75-39Ф (рис. 10—1). Авторы объясняют это тем, что на задние трубы экономайзера котла П-образной компоновки падает большое количество спекшейся золы с перегревателя (в особенности, во время его обдувки), что повышает износ задней части экономайзера. В то же время возможность попадания этой золы на трубы, расположенные в шунте, отсутствует. Коэффициент абразивности золы сланца-кукерсита при износе труб в шунтовом газоходе получился, по данным ЦКТИ, в среднем, при температуре газа 500—550° С, в два раза выше коэффициента абразивности для золы подмосковного угля. При этом имели место большие колебания его значения. Коэффициент абразивности золы сланца-кукерсита при износе аустенитных труб (IX18H9T) получился на 15% ниже, чем углеродистых труб.

С целью резкого снижения золотого износа при сжигании сланцев рекомендуется применять простейшие устройства для улавливания крупной золы за пароперегревателем в виде осадительных бункеров, ловушек (рис. 11—1) и т. д.

Однако, котлы 75—39Ф (рис. 11—2) на Сызранской ТЭЦ имеют также П-образную компоновку с возможностью падения золы с поверхности нагрева пароперегревателя на трубы водяного экономайзера. В этих котлах имеет место также систематический и интенсивный занос золой газохода пароперегревателя и требуется его систематическая обдувка. Приведенные в разд. 4—3 химические анализы отложений и их внешний осмотр показывают, что и в этих котлах имеет место образование сульфатно-связанных отложений на поверхностях нагрева пароперегревателя. В то же время в котлах Сызранской ТЭЦ, сжигающих кашпирский сланец, износ труб водяных экономайзеров незначительный. Отсюда следует, что разрушающее-изнашивающее действие падающих с пароперегревателя кусков отложений на металл труб не может быть единственной и основной причиной значительно более быстрого износа экономайзеров в аналогичных котлах при сжигании сланца-кукерсита.

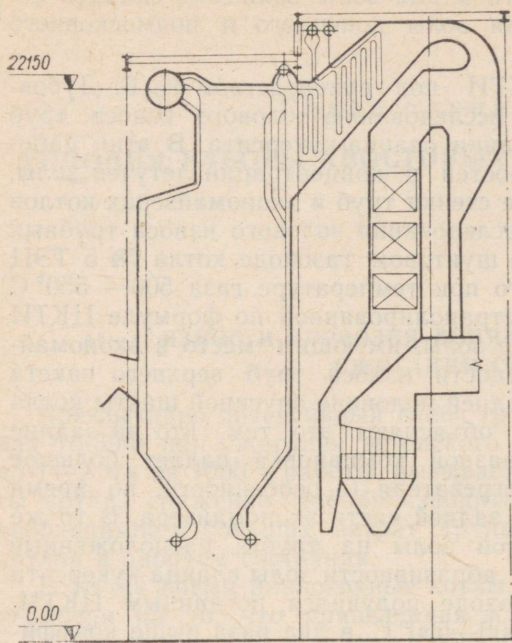


Рис. 11—1. Схема котла БКЗ 75-39Ф с инерционной камерой (по К. М. Слоущеру) для улавливания крупной золы перед водяным экономайзером.

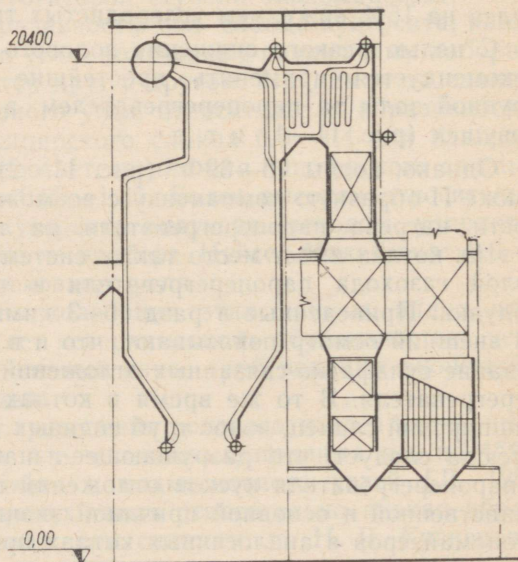


Рис. 11—2. Схема котла ЦКТИ 75-39Ф, работающего на кашпирских сланцах.

Характер изношенных труб в водяных экономайзерах при сжигании сланца-кукерсита сильно отличается от такового при обычном абразивном износе, где изношенные трубы обычно имеют гладкую поверхность с максимальным утонением стенки вдоль образующих, отстоящих от лобовой точки трубы приблизительно на  $30^\circ$ . На рис. 11—3 показан характерный образец изношенной трубы экономайзера при сжигании сланца-кукерсита. Изношенная поверхность имеет бугорчатую структуру с максимальным утонением стенки около лобовой образующей поверхности трубы.

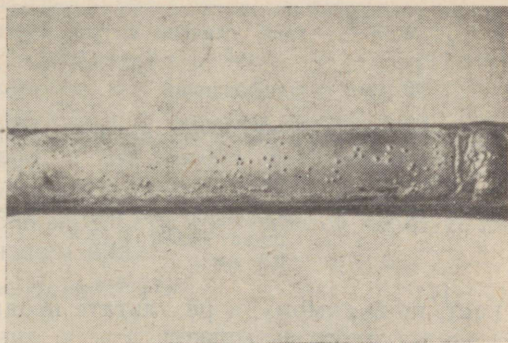


Рис. 11—3. Образец изношенной трубы водяного экономайзера при сжигании сланца-кукерсита.

Весьма показательными для износа труб водяных экономайзеров являются опыты Х. Лепиксона и И. Клейса (Таллинский политехнический институт [Л. 127, 128]) с эмалированными трубами. В верхний ряд водяного экономайзера котла БКЗ 75-39Ф (рис. 10—1) были установлены опытные трубы, составленные путем стыкования отдельных отрезков труб длиной по 200 мм. Отрезки труб были из разных материалов и с разной обработкой их поверхности. Трубы были вырезаны после 1600 ч работы для исследования их износа. Результаты этих опытов, представленные в табл. 11—1, показывают, что скорость износа эмали приблизительно в 20 раз меньше скорости износа стали.

Убедительно показывает высокую стойкость эмали по сравнению со сталью опыт эксплуатации ТЭЦ Кохтла-Ярве, где последние по ходу воды пакеты экономайзеров выполнены из эмалированных труб. С применением эмалирования срок службы труб, в зависимости от толщины и качества эмали, увеличивается примерно в 2—3 раза.

Скорость износа эмали и стали можно сравнивать по местам, где эмалевое покрытие было разрушено до или во время установки труб. В этих местах образуются в металле глубокие лунки или язвы, по глубине которых можно определить соотношение скоростей износа эмали и стали. Такие лунки видны на рис. 11—4, где показаны характерные образцы изношенных эмалированных труб. По глубине лунок  $\delta$  на трубе (3,5 мм), по толщине эмали (0,15 мм) и по общему износу металла на фронтальной части трубы (ок. 0,5 мм) получается скорость износа стали в 20 раз выше, чем у эмали, т. е. примерно так же, как по опытам Х. Лепиксона и И. Клейса. Игольчатая изношенная поверхность стали, образовавшаяся после износа эмалевого покрытия, возни-

Сравнительный износ труб после 1600 ч работы в водяном экономайзере котла БКЗ 75-39Ф при сжигании сланца-кукерсита

Марка стали трубы	Способ обработки поверхности	Характер изношенной поверхности	Абсолютный износ, мм	Относи- тельный износ
20	техн. гладкие с ока- линой	бугорчатый износ	0,9—1,1	1
20	шлифованная	гладкая поверхность	0,7—0,9	0,8
20	наклепанная	гладкая поверхность	0,7—0,9	0,8
IXI4H14B2M (ЭИ 257)	техн. гладкая, без окалины.	гладкая поверхность	0,6—0,7	0,65
20	эмалированная, тол- щина эмали 0,15— 0,3 мм	матовая поверхность	≤0,05	≤0,05

кает, по-видимому, в результате неоднородности слоя эмали, в котором имеется много пузырьков.

Предполагая, что сильный износ экономайзеров при сжигании сланца-кукерсита является результатом процесса абразивного износа,

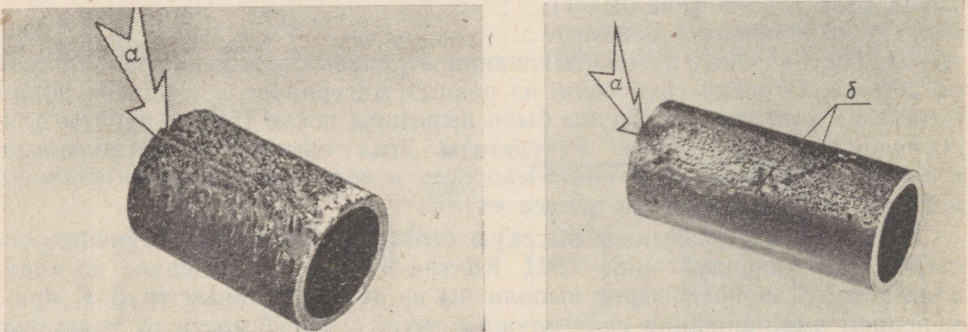


Рис. 11—4. Образцы изношенных эмалированных труб водяного экономайзера при сжигании сланца-кукерсита.

а — направление потока; б — места, где до установки труб были повреждения эмалевого покрытия.

эмалевые покрытия должны были бы иметь значительно более высокую сопротивляемость износа, чем стали. В действительности получается наоборот. На основе опытов Х. Лепиксона и И. Клейса на центробежной машине [Л. 128, 129] можно составить следующие приближенные уравнения для интенсивности изнашивания поверхности в потоке абразивных частиц (песка), размером 0,16—0,3 мм и при угле атаки 90° (под этим углом атаки имеется максимальный износ в экономайзерах при сжигании сланца-кукерсита):

1) углеродистая сталь:

$$k_{ст} = 7,8 \cdot 10^{-6} \omega^{2,3} \text{ г/кг}; \quad (11-1)$$

2) эмаль № 1, используемая для покрытия экономайзерных труб:

$$k_{э1} = 1,2 \cdot 10^{-6} \omega^4 \text{ г/кг}; \quad (11-2)$$

3) эмаль R 139:

$$k_{R139} = 0,7 \cdot 10^{-6} \omega^4 \text{ г/кг}. \quad (11-3)$$

В этих уравнениях

$k$  — интенсивность изнашивания, отнесенная к количеству израсходованного абразива, в г/кг и

$\omega$  — скорость абразивной струи в м/сек.

Износ  $I$ , отнесенный к единице поверхности, выражается через уравнение (11-1) по (11-3) в следующем виде:

$$I = k_{ст} \mu \tau \omega = a \mu \tau \omega^{n+1} \text{ г/м}^2, \quad (11-4)$$

где, кроме отмеченных выше величин,  $\mu$  — концентрация абразива в потоке,  $\tau$  — время и  $n$  — степень скорости в уравнениях (11-1) по (11-3).

Соотношение скоростей износа стали и эмали № 1, согласно уравнениям (11-1) и (11-2), получается:

$$\frac{k_{ст}}{k_{э1}} = \frac{7,8 \cdot 10^6 \cdot \omega^{2,3}}{1,2 \cdot 10^6 \cdot \omega^4} = 6,5 \omega^{-1,7}. \quad (11-5)$$

При средней эксплуатационной нагрузке котла 55 т/ч средняя скорость газа перед экономайзером составляет 6,5 м/сек, а скорости, определяющие износ, с учетом неравномерностей поля скоростей и относительного шага труб  $s_1/d = 4,4$ , составляют 6,5—10 м/сек. При этих скоростях по формуле (11-5) соотношение  $k_{ст}/k_{э1} = 0,13 - 0,27$ . Фактически  $k_{ст}/k_{э1} \approx 20$ , т. е. более чем на 70 раз выше. Эти цифры убедительно показывают, что основным фактором в износе труб водяного экономайзера при сжигании сланца-кукерсита является коррозия, а не абразивный износ.

Комплексным процессом резания и усталостного выкрашивания при содействии агрессивной среды сернистого газа в условиях котлов рассматривают процесс изнашивания труб водяных экономайзеров А. В. Рябченков и О. Н. Муравкин [Л. 130, 131]. Проникновение в трещины металла агрессивной газовой среды вызывает коррозию металла в зоне трещин, что сильно ускоряет разрушение стенки. На рис. 11-5 представлена зависимость износа ст. 3 от содержания в абразивной среде  $SO_2$  и  $SO_2 + 20\%$  водяного пара при температуре 250° С. В соответствии с содержанием  $SO_2$  в топочном газе перед водяным экономайзером при сжигании сланца-кукерсита,  $SO_2 = 0,01 - 0,1\%$  (см. разд. 3-6), возможное ускорение износа за счет коррозионного влияния  $SO_2$

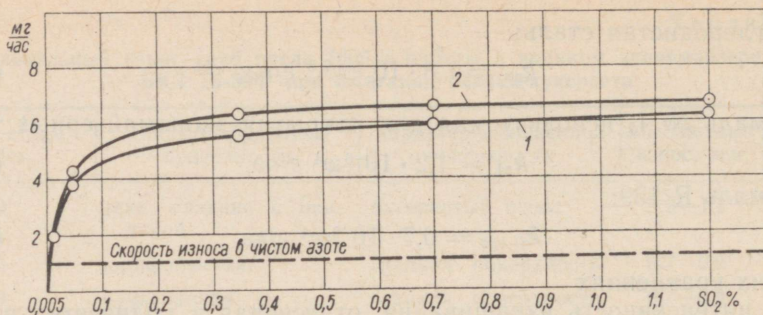


Рис. 11—5. Зависимость износа Ст. 3 от содержания в абразивной среде  $SO_2$  (1) и  $SO_2 + 20\%$  водяного пара (2). Температура  $250^\circ C$ , скорость газа  $55$  м/сек, концентрация песка  $630$  г/м<sup>3</sup> [Л. 130].

может быть лишь до 5 раз. Даже при значительно более высоком содержании  $SO_2$  износ углеродистой стали не превышает более чем в 6,5 раз износ его в нейтральной азотной среде.

## 11—2. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О МЕХАНИЗМЕ ЗОЛОВОЙ КОРРОЗИИ ВОДЯНЫХ ЭКОНОМАЙЗЕРОВ

В разд. 7—2 «Коррозия стали в присутствии сланцевой золы» показано, что начиная с температуры  $450—500^\circ C$  зола сланца-кукерсита коррозионно влияет на сталь, причем, с повышением температуры (опыты проводились при температурах  $600^\circ C$ ) коррозия значительно усиливается. В то же время зола кашпирского сланца никакого коррозионного влияния на сталь не оказывала.

Температура стенки трубы в водяных экономайзерах котлов среднего давления не превышает  $250^\circ C$ , т. е. находится значительно ниже температуры, выше которой имеет место коррозионное влияние золы, вызванное наличием в ней сложных сульфатов. В пароперегревателях, где температура стенки трубы достаточно высокая, наличие такой коррозии, по материалам разд. 7—3, можно считать доказанной. Как предположено в разд. 7—4, при низкой температуре стенки аналогичная коррозия может иметь место при достаточно высокой температуре потока, в случае, если агрессивные золотые частички до прикосновения к стенке трубы не успевают охладиться до безопасной температуры. Так как наиболее интенсивное охлаждение взвешенных частиц, направленных потоком газа к поверхности, происходит в ламинарном пограничном слое газа у поверхности, где происходит падение температуры газа до температуры последней, то возможность золовой коррозии появляется, в первую очередь, в тех местах поверхности, где отсутствует пограничный слой.

При поперечном обтекании цилиндра (трубы) образование пограничного слоя, толщина которого в направлении движения газа постепенно увеличивается, начинается у лобовой образующей цилиндра, где имеет место также максимальное локальное значение коэффициента конвективной теплоотдачи по окружности. В этой же точке на окружности трубы имеет место максимальный износ при сжигании сланца-кукерсита, который, по мере увеличения толщины пограничного слоя, уменьшается и вдоль образующих, отстоящих от лобовой точки примерно на  $30^{\circ}$ — $45^{\circ}$ , исчезает. Таким образом, вполне возможна золовая коррозия труб водяных экономайзеров, имеющих температуру поверхности более низкую, чем температура начала заметной коррозионной активности золы. Бугорчатый характер изношенной поверхности трубы, первоначально покрытой окалиной, образовавшейся в процессе изготовления труб, является, по-видимому, результатом более высокой коррозионной стойкости окалины и ее неравномерного разрушения при работе труб. В результате образования неравномерно изношенной поверхности нарушаются условия образования пограничного слоя и, как видно из табл. 11—1, в итоге получается более интенсивная коррозия поверхности, чем при предварительно механически обработанных трубах.

Наличие агрессивных сульфатных соединений в золе сланца-кукерсита доказано лишь качественно рентгеновским анализом. В пароперегревателе с высокой температурой стенки эти соединения могут образоваться непосредственно на поверхности и, имея температуру плавления ниже температуры металла, могут задержаться на поверхности в коррозионно-активном состоянии неопределенно долгое время. В водяных экономайзерах низкая температура металла не дает этим соединениям возможности задерживаться на поверхности в коррозионно-активном состоянии и коррозия трубы может протекать только за счет приносимых потоком «свежих» агрессивных частиц. Однако примерно в  $10^5$  раз меньшая потеря в весе изнашиваемой и корродируемой поверхности по сравнению с количеством золы, проходящей поперечное сечение газохода за одинаковое время, показывает, что для обеспечения имеющейся в экономайзерах скорости коррозии требуется лишь весьма незаметная доля агрессивных компонентов в золе.

Согласно представленной гипотезе о золовой коррозии труб водяного экономайзера при сжигании сланца-кукерсита, общая потеря в металле поверхности нагрева является, в первом приближении, суммой двух видов практически одновременных потерь — абразивной и коррозионной:

$$I = I'_{абр} + I_{корр} \text{ мм.} \quad (11-6)$$

Первый член суммы (11—6), величина абразивного износа на лобовой образующей трубы  $I'_{абр}$ , зависит от скорости потока золы в степени 3—3,3 и увеличивается пропорционально концентрации золы в потоке и, согласно схеме коррозионно-абразивного износа А. Р. Рябченкова и

О. Н. Муравкина, может учитывать и коррозионное влияние сернистого газа.

Второй член суммы (11—6)  $I_{\text{корр}}$  выражает величину коррозионных потерь, вызванных коррозионным действием золы.

Близкая к параболической зависимость коррозии от времени, что видно из рис. 7—8, 7—9 и 7—11, показывает, что в таких статических условиях, в которых были проведены лабораторные коррозионные опыты, процесс коррозии лимитируется диффузионным сопротивлением в непрерывно растущей в толщину пленке окислов железа. При работе труб в условиях непрерывного сильного абразивного воздействия золы защитные пленки окислов не могут существовать и процесс коррозии протекает на чистой металлической поверхности с высокой скоростью. В этом случае скорость процесса коррозии, а также и величина  $I_{\text{корр}}$  должны зависеть от температуры по закону Аррениуса, если скорость доставки агрессивных компонентов золы на поверхность трубы значительно превышает скорость протекания самой реакции коррозии.

Лабораторные исследования процессов коррозии, при которых имитировались бы указанные выше условия, до настоящего времени не проводились.

В табл. 11—2 приведены, по материалам ЦКТИ, сравнительные данные износа труб водяного экономайзера котлов, работающих на сланце-кукерсите. Абразивный износ  $I_{\text{абр}}$  в табл. 11—2 рассчитан на основе фактических неравномерностей полей концентрации и скоростей  $\beta_{\text{м}}$  и  $\beta_{\text{ш}}$ , а значение абразивности золы сланца принято, в соответствии с результатами определения относительной абразивности лабораторными методами, равным абразивности золы подмосковного угля.

Разница фактического износа  $I_{\text{ф}}$  и расчетного абразивного износа  $I_{\text{абр}}$  может быть рассмотрена как приближенная величина коррозионного износа  $I_{\text{корр}}$ . Резкое увеличение последней с повышением температуры газов перед экономайзером подтверждает, что происходящие в реальных условиях экономайзеров котельных агрегатов коррозионный процесс согласуется с изложенной выше рабочей гипотезой.

Следует еще указать, что на фронтальной поверхности неизношенных и некорродированных труб практически всех пакетов экономайзера котла среднего давления при сжигании сланца-кукерсита обнаружен тонкий плотный налет черного цвета толщиной ниже 0,5 мм. Налеты эти в большинстве случаев крепко прилегают к трубам. На нижней, обращенной к трубе, стороне налет имеет очень тонкий подслоя белого цвета. По химическому анализу их растворимой в воде части эти налеты содержат около 10% пиросульфатов  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , имеющих низкие температуры плавления, порядка 300—400° С. По К. Викерту [Л. 132], пиросульфаты щелочей образуются при относительно низких температурах (ниже 600—800° С) при каталитическом действии незагрязненных окисленных стальных поверхностей нагрева. Роль пиросульфатов при сжигании сланца-кукерсита еще не выяснена.

Сравнительные данные износа труб водяного экономайзера котлов, работающих на сланце-кукерсите

Тип котла	Средние эксплуатационные показатели для расчета износа (по ЦКТИ)					Расчетный абразивный износ по ф-ле ЦКТИ, $I_{абр}$ $10^{-3}$ -мм/ч	$I_{ф} - I_{абр}$ $10^{-3}$ -мм/ч
	Температ. газа перед экономайз. $\theta'_{эк}$ , °С	$\omega = \beta \omega_{сп}$ м/сек	$\mu = \beta \mu_{сп}$ г/м <sup>3</sup>	$R_{88}$ , %	Фактич. износ $I_{ф}$ $10^{-3}$ -мм/ч		
БКЗ 75—39Ф с экономайзером в восходящем токе газа (рис. 7—1)	650	14,0	0,04	30	1,0—1,3	0,46	0,54—0,84
БКЗ 75—39Ф с П-образной компоновкой (рис. 10—1)	650	8,1	0,0325	30	0,43—0,5	0,093	0,34—0,41
БКЗ 75—39Ф с золоулавливающей камерой «ОРГЭНЕРГО-СТРОЯ» (рис. 11—1)	550—600	11,2	0,0325	10	0,16—0,27	0,085	0,09—0,18
«Райли-Стокер»	300	6,5	0,027	13	0,01—0,02	0,0125	0

### 11—3. МЕРОПРИЯТИЯ ПРОТИВ ИЗНОСА И ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДЯНЫХ ЭКОНОМАЙЗЕРОВ ПРИ СЖИГАНИИ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

Наиболее радикальным мероприятием по предотвращению коррозии экономайзеров при сжигании сланца-кукерсита является размещение их в зоне, где температура газового потока не превышает температуру начала заметного коррозионного влияния сланцевой золы на сталь. При температурах ниже 450—500°С коррозия экономайзеров становится незначительной даже по сравнению с умеренным абразивным износом. Однако, по условиям общей тепловой схемы котла, водяные экономайзеры размещаются обычно при более высоких температурах газового потока (до 600—700°С). Ввиду этого ниже рассматриваются и другие мероприятия, позволяющие ограничить коррозию.

Как указывалось, основной защитой от коррозии и абразивного износа труб пароперегревателей при сжигании сланца-кукерсита являются связанные сульфатные отложения летучей золы. Такое положение

может иметь место также в экономайзерах котлов высокого давления при температурах воды выше 300—350° С. Однако, из-за низких температур стенки такой защитный слой может образоваться на трубах экономайзера лишь при низких скоростях потока (порядка 6 м/сек и ниже) и в случае уменьшения тонины летучей золы путем осаждения крупных фракций до экономайзера. Этому способствует также применение восходящего тока газов, при котором разрушающее действие частиц золы, имеющих  $\delta > \delta_p$ , уменьшается (уменьшается величина  $R_p$  и скорость потока, входящие в уравнение 6—12), что создает более благоприятные условия для образования рыхлых связанных отложений.

Одновременно уменьшение скорости газов и тонины летучей золы, а также применение восходящего потока приводят к уменьшению абразивного износа металла\*.

Например, при эксплуатации котла ТП-17, где осуществлен восходящий поток в газоходе экономайзера, трубы нижнего пакета экономайзера, работающего при температуре газов на входе около 650—700° С, покрываются плотными сульфатными отложениями золы (рис. 4—7) и не имеют ни заметного абразивного износа ни прогрессирующей коррозии. Состав этих отложений обычный при сжигании сланца-кукерсита. Они содержат  $K_2SO_4$  и  $CaSO_4$  до 70%, а также и другие сульфаты.

Более сложным вопросом является борьба с коррозией в котлах среднего давления, где температура стенки труб (ниже 250° С) недостаточно высокая для связывания отложений на фронтальной стороне труб. В этом случае абразивному износу подвергается не покрывающий трубу слой отложений, а корродированный слой металла на поверхности трубы. Так как интенсивность коррозии сильно уменьшается с увеличением толщины корродированного слоя (это видно из рис. 7—10), то большое влияние на скорость коррозии оказывает интенсивность его абразивного изнашивания. Следовательно и в этом случае для уменьшения интенсивности коррозии большое значение имеют также все мероприятия, направленные к уменьшению интенсивности абразивного износа. Применение труб с антикоррозионными покрытиями может быть эффективным также при доведении «абразивного» фактора до минимума, так как антикоррозионные покрытия имеют, как правило, небольшую толщину и могут являться в отношении абразивного износа значительно менее стойкими, чем сталь (например, эмалевые покрытия).

В связи с тем, что эффективность борьбы с коррозией и износом экономайзеров котлов высокого давления связан с созданием благоприятных условий для возникновения защитного слоя отложений, то большое практическое значение приобретают рациональные способы их очистки. Как указано в разд. 11—2, коррозия труб экономайзера имеет

\* Впервые на целесообразность применения в экономайзерах пылесланцевых котлов восходящего потока газов с целью уменьшения абразивного износа было указано инж. Б. П. Мгалобеловым.

место на их фронтальной стороне. Отсюда следует, что способы очистки не должны привести к такому разрушению фронтальных отложений, при котором обнажается металл трубы. Из современных способов очистки поверхностей нагрева для шахматных трубных пучков наиболее эффективной является дробевая очистка. Очевидно, что в рассматриваемых условиях применять ее целесообразно только при восходящем потоке газов. При таком потоке загрязняются, в основном, тыльные стороны труб, где образуются клинообразные отложения. По ходу газов, с уменьшением их температуры, высота и прочность таких клиньев уменьшается (рис. 11—6). Причина этого — уменьшение скорости связывающих реакций. Падение таких клиньев с труб в межтрубное пространство, например, вследствие вибрации труб, приводит к забиванию проходов газа в пучке (рис. 11—7), к повышению скорости газа и, наконец, к росту плотных отложений в направлении против потока газа (рис. 4—7). При нисходящем потоке такие тыльные клинья отложений обычно срываются с труб под действием собственного веса еще до достижения размеров, опасных с точки зрения возможности забивания разреженных пучков ( $\frac{s_1}{a} \geq 4,4$  и  $\frac{s_2}{a} > 1,6$ ).

Как показывает опыт эксплуатации котлов ТП-17, регулярная дробевая очистка два раза в смену (30 кг дробы на 1 м<sup>2</sup> поперечного сечения газохода) обеспечивает необходимую чистоту экономайзера при восходящем потоке газов: за 4—5 ч пыльные отложения не приобретают еще значительных размеров и являются при этом еще весьма хрупкими. Но стоит только хотя бы один-два раза пропустить подачу дробы в предусмотренное время или допустить небольшое повышение температуры газов, как уже и дробевая очистка окажется неспособной очистить поверхность нижних пакетов экономайзера от растущих с прогрессирующей скоростью отложений. В связи с этим большой практический интерес должны представлять схемы котлов, в которых применяются ширмовые экономайзеры до температуры газов приблизительно 450° С, предложенные Таллинским политехническим институтом. Проработки ТПИ и завода «Красный Котельщик» показывают, что размещение последней по ходу воды части экономайзера в виде ширм в диапазоне температуры газов 600—450° С не приводит к перерасходу металла и позволяет избавиться от опасности забивания экономайзера.

#### 11—4. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОРРОЗИЯ И ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОЗДУХОПОДОГРЕВАТЕЛЕЙ ПРИ СЖИГАНИИ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

Измерение точки росы топочного газа при сжигании сланца-кукерсита, а также анализ результатов эксплуатации низкотемпературных поверхностей при сжигании этого топлива были проведены Б. И. Клячко (ВТИ) [Л. 133].

Измерение температуры точки росы производилось по методике ВТИ,

описанной в [Л. 134, 90]. Прибор был установлен за дымососом котла типа «Райли-Стокер», где обеспечивалась температура газа  $\vartheta_{\text{газ}} = 130 - 140^\circ \text{С}$  и скорость потока  $\omega > 15 \text{ м/сек}$ . При опытах нагрузка котла была 45 т/ч (номинальная паропроизводительность котла 65 т/ч).

Точка росы в течение проведенных опытов изменялась в пределах  $t_p = 72 - 81^\circ \text{С}$ , кроме опытов, проведенных во время обдувки котлоагрегата, когда точка росы резко понижалась до  $55 - 62^\circ \text{С}$ . Замеренная точка росы при нормальной работе котла превышала точку росы чистых водяных паров продуктов сгорания сланцев (температуру насыщения водяного пара  $t_{\text{нас}}^{\text{H}_2\text{O}} = 46^\circ \text{С}$ ) на  $26 - 35^\circ \text{С}$ . В период обдувки точка росы топочного газа практически совпадает с температурой насыщения водяных паров, если учесть повышение содержания водяного пара в газе за счет паровой обдувки.

На основе опытных данных ВТИ по измерениям температур точек росы при сжигании бурых и каменных углей, торфа, мазута и коксового газа Р. А. Петросяном [Л. 135, 90] предложена формула для определения температуры точки росы:

$$t_p = \frac{\beta \sqrt[3]{S_{\text{пр}}^{\text{P}}}}{1,05 a_{\text{ун}} A_{\text{пр}}^{\text{P}}} + t_{\text{нас}}^{\text{H}_2\text{O}} \text{ } ^\circ \text{С}, \quad (11-7)$$

где  $\beta = 121$  (при избытке воздуха в топке  $a''_{\text{T}} = 1,2 - 1,25$ ) и  $129$  (при  $a''_{\text{T}} = 1,4 - 1,5$ );

$S_{\text{пр}}^{\text{P}}$  — приведенное содержание серы, %/1000 ккал;

$A_{\text{пр}}^{\text{P}}$  — приведенное содержание золы, %/1000 ккал;

$a_{\text{ун}}$  — доля золы в уносе.

По средним данным технического анализа сланцев  $A_{\text{пр}}^{\text{P}} = 14,45$ , и  $S_{\text{пр}}^{\text{P}} = 0,58$ ,  $t_{\text{нас}}^{\text{H}_2\text{O}} = 46^\circ \text{С}$  [Л. 133] и принимая  $a_{\text{ун}} = 0,75 - 0,8$ , получаем по формуле (11-7)  $t_p = 106 - 108^\circ \text{С}$ . Пониженная на  $25 - 36^\circ \text{С}$  по сравнению с расчетной температура точки росы для сланца-кукерсита является результатом химического связывания некоторой части горючей серы сланца частицами золы, что, по-видимому, не учитывается формулой (11-7), составленной на основе опытов с топливами, не содержащими в минеральной части в избыточном количестве извести или других компонентов, связывающих сернистый газ. Влияние содержания золы на точку росы, отраженное в этой формуле, объясняется адсорбцией  $\text{SO}_3$  летучей золой [Л. 135]. В разд. 3-6 на основе баланса серы в топливе и в зольных остатках показано, что фактический коэффициент улетучивания серы в состав дымового газа при пылевидном сжигании сланца-кукерсита составляет  $\kappa_s = 0,35 - 0,45$ .

С введением в формулу (11-7) вместо величины приведенного

содержания серы топлива  $S_{\text{пр}}^{\text{p}}$  величины  $\kappa_s S_{\text{пр}}^{\text{p}}$ , характеризующей долю серы, действительно принимающей участие в образовании газовых  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ , получаем:

$$t_p = \frac{\beta \sqrt[3]{\kappa_s S_{\text{пр}}^{\text{p}}}}{1,05 a_{\text{ун}} A_{\text{пр}}^{\text{p}}} + t_{\text{нас}}^{\text{H}_2\text{O}} \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (11--8)$$

На основе опытной температуры  $t_p = 72 - 81^\circ\text{C}$  получаем из формулы (11—8) величину  $\kappa_s$  до 0,22, что несколько меньше величины, полученной на основе расчетного баланса серы.

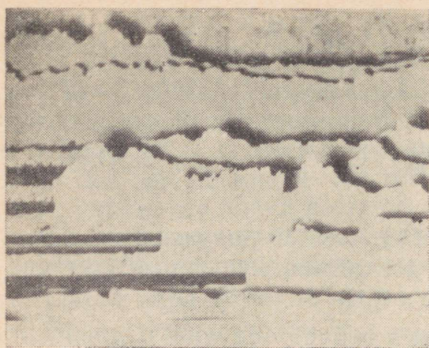
Отсутствие влияния серы на точку росы в период обдувки ( $t_p \approx t_{\text{нас}}^{\text{H}_2\text{O}}$ ) объясняется повышением концентрации золы в потоке газа за счет перехода во взвешенное состояние золы, накопленной до обдувки на поверхностях нагрева и полным связыванием при этом серы с известью ( $\kappa_s \approx 0$ ). Эти опыты показывают, что обдувка паром при сжигании сланцев не приводит к вредному повышению температуры точки росы, как это имеет место при сжигании большинства топлив.

Эксплуатация воздухоподогревателей котлов ТЭЦ Кохтла-Ярве и Ахтме, работающих на сланце-кукерсите, характеризуется практическим отсутствием коррозионных повреждений. По опытам Н. В. Кузнецова и Р. А. Петросяна [Л. 135, 90], скорость коррозии труб из углеродистой стали даже при наличии росы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  практически ничтожна при температурах  $70-105^\circ\text{C}$  (скорость коррозии не превышает  $0,15 \text{ мм/год}$ ), т. к. концентрация серной кислоты в конденсате при этих температурах близка к наименее агрессивной ее концентрации (70% по весу). При снижении температуры конденсации следует ожидать возрастания скорости коррозии за счет понижения концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , однако для сланцев нижний предел бескоррозионного интервала может быть меньше в связи с тем, что попадающая на поверхность труб свободная известь летучей золы нейтрализует в какой-то части  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [Л. 133].

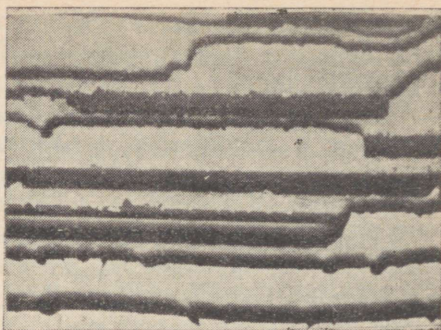
Более существенным вопросом, чем возможность низкотемпературной коррозии, для эксплуатации воздухоподогревателей при сжигании сланцев является указанная в гл. 4—5 опасность связывания летучей золы под действием влаги. Для предупреждения явления забивания труб воздухоподогревателя цементированными отложениями золы категорически недопустима конденсация водяного пара или водного раствора серной кислоты на поверхностях нагрева. Отсюда следует, что минимальная температура стенки воздухоподогревателя с учетом всех неравномерностей полей температур и скоростей газа и воздуха должна быть выше температуры точки росы:

$$(t_{\text{ст}})_{\text{мин}} > t_p.$$

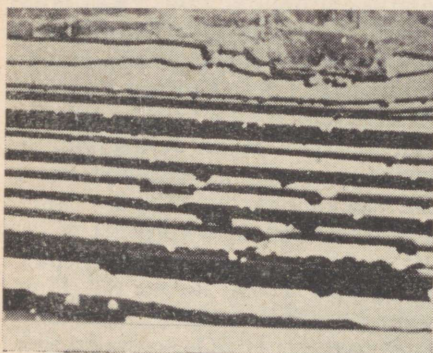
Опасное место, с точки зрения загрязнения воздухоподогревателей связанными в процессе гидратации отложениями летучей золы сланца-



*a*



*б*



*в*

Рис. 11—6. Тыльные гребни на последних по ходу газов трубах пакетов экономайзера при восходящем потоке газов.

*a* — первый, *б* — второй и *в* — третий по ходу газов пакеты.

кукерсита, находятся непосредственно под трубной доской выделенного в отдельный пакет начального хода воздухоподогревателя. Согласно схеме на рис. 11—8 на входе в трубу образуется небольшая застойная зона, куда оседает летучая зола. Под такими отложениями температура стенки трубы приближается к температуре холодного воздуха, вследствие чего при достаточно низкой температуре воздуха может иметь место конденсация водяного пара внутри отложений, гидратация и связывание последних. Так как при низких температурах, имеющих место в воздухоподогревателе, поглощение сернистого газа известью золы протекает очень медленно, возможна также конденсация раствора серной кислоты. Отсюда следует, что при выделенном в отдельный пакет начальном ходе воздухоподогревателя, без применения «утепления» зоны под трубной доской (например, по схеме на рис. 11—7), температура холодного воздуха  $t_{хв}$  должна превышать температуру насыщения водяного пара  $t_{нас}^{H_2O}$  или даже температуру точки росы  $t_p$ .

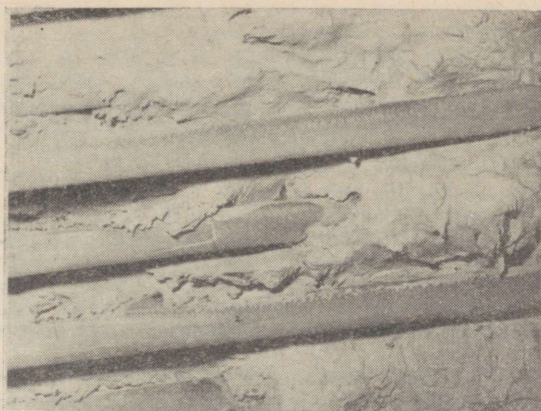


Рис. 11—7. Вид снизу на забитый отложениями нижний пакет экономайзера при восходящем потоке газов.

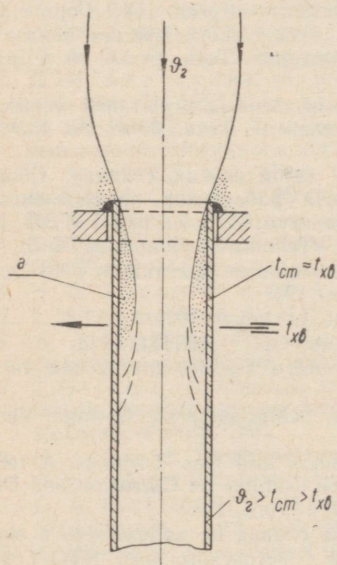


Рис. 11—8. Схема образования отложений на входе в трубу воздухоподогревателя.

а — зона отложения золы.

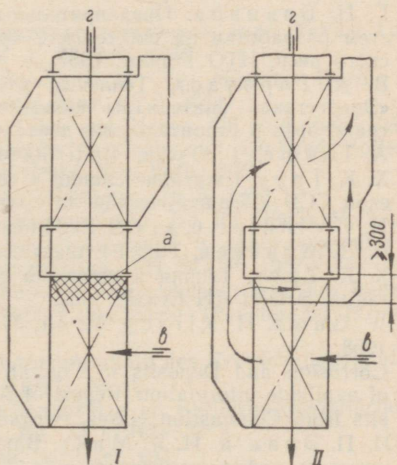


Рис. 11—9. Загрязнение начального хода воздухоподогревателя, выделенного в отдельный пакет (I), и схема утепления зоны под его трубной доской (II).

а — зона возникновения отложений; в — вход холодного воздуха; г — путь движения газа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Маслаков, Топливный баланс и теплоэнергетика СССР, «Теплоэнергетика» № 4, 1960.
2. С. С. Бауков, О геолого-промышленной оценке горючих сланцев Прибалтики. «Сланцевольные материалы в строительстве», труды второго совещания по расширению использования в строительстве неорганической части сланца-кукерсита, Таллин, 1955.
3. V. Tarmisto j.t., Eesti NSV andmete kogumik, Tallinn, 1959.
4. А. М. Стырикович, К. Я. Катковская и Е. П. Серов, Котельные агрегаты, ГЭИ, 1959.
5. А. П. Петров, Пути повышения производительности труда и улучшения работ шахт треста «Эстонсланец», Техн. бюлл. № 4 Эстонского респ. НТО Горное, 1957.
6. Г. И. Киселев, Перспективы, технология и технико-экономические показатели открытой добычи сланца на эстонском месторождении, Техн. бюлл. № 4 Эстонского респ. НТО Горное, 1957.
7. Г. П. Бакинов, Предварительные итоги промышленных испытаний новых систем разработки на шахте № 2 треста «Эстонсланец», Техн. бюлл. № 4 Эстонского респ. НТО Горное, 1957.
8. В. А. Гарбузов, Тепловые электростанции на эстонских сланцах, Сборник «Энергетика» (материалы юбилейного совещания работников промышленности, транспорта и строительства, деятелей науки и техники г. Ленинграда), ГЭИ, 1957.
9. А. Тооме, I. Örik, Balti Soojuselektrijaam, «Tehnika ja tootmine» № 6, 1958.
10. Х. К. Труу, Сжигание сланца в топках с механическими решетками, ГИЗ Эстонской ССР «Педагогическая литература», Таллин, 1947.
11. H. v. Vinkler u. a., Der Estländische Brennschiefer, Reval, 1930.
12. А. Д. Моисеев, Топки с шахтными мельницами, ОНТИ НКТП, 1938.
13. Х. К. Труу, Теория и практика сжигания горючего сланца, докторская диссертация, ЭНИН АН СССР, 1952.
14. W. Gumz, H. Kirsch, M. Th. Mackowsky, Schlackenkunde, Springer-Verlag, 1958.
15. Corrosion and Deposits in Coal-an Oil-fired Boilers and Gas Turbines. A review of available information. Report of ASME Research Comitee on Corrosion and Deposits from Combustion Gases. Pergamon Press, New York, 1959.
16. И. П. Эпик и И. Р. Микк, Влияние качества сланца на надежность и экономичность работы электростанции, Техн. бюлл. № 4 Эстонского респ. НТО Горное, 1957.
17. Х. К. Труу; О природе и свойствах сланца-кукерсита, Изв. АН ЭССР, № 3, 1954.
18. Х. К. Труу, Бездымное сжигание сланца, «Природа», февраль 1954.
19. Х. Т. Раудсепп, А. С. Фомина, Б. К. Торпан и Х. К. Норман, Технохимическая характеристика кукерского сланца западного крыла эстонского сланцевого бассейна, Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 57, 1954.

20. Б. К. Торпан, О химическом и минералогическом составе пластов и пропластов кукурсита, Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 57, 1954.
21. Н. Д. Дилакторский и Е. А. Галибина, К вопросу о процессах минералообразования, протекающих при нагревании сланцевой золы и твердении гидратированных продуктов обжига, «Сланцевольные материалы в строительстве», труды второго совещания по расширению использования в строительстве неорганической части сланца-кукурсита, Таллин, 1955.
22. Ю. Л. Халдна, О содержании ванадия в горючих сланцах Эстонской ССР, Ученые записки Тартуского гос. университета, выпуск 62, 1958.
23. Б. К. Торпан, О химическом составе горючих сланцев Эстонской ССР, кандидатская диссертация, Таллинский политехнический институт, 1951.
24. В. В. Левыкин, Горючие сланцы Прибалтики, Ленгостоптехиздат, 1947.
25. О. Г. Қиррет, Н. К. Поликарпов, Н. Л. Луцковская, Р. Г. Валдек и Ю. И. Эйзен, О составе и свойствах диктионемового сланца месторождения Маарду ЭССР, Изв. АН ЭССР, серия технических и физико-математических наук, № 2, 1957.
26. Х. Раудсепп, О методе определения органической массы прибалтийских сланцев, Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 46, 1953.
27. Тепловой расчет котельных агрегатов (нормативный метод), под редакцией А. М. Гурвича и Н. В. Кузнецова, ГЭИ, 1957.
28. В. Х. Кикас, Вяжущие из золы сланца-кукурсита, Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 166, 1959.
29. Т. А. Зикеев, Справочник по качеству ископаемых углей и горючих сланцев Советского Союза, Углетехиздат, 1957.
30. И. Эпик, Спекание летучей золы сланца-кукурсита на поверхностях нагрева, кандидатская диссертация, Таллинский политехнический институт, 1953.
31. Н. А. Фукс, Механика азролей, изд. АН СССР, 1955.
32. Д. И. Августник, Н. В. Козловский и П. Ф. Коновалов, Журн. физ. химии, т. 31, вып. II, 1957 (цит. в [Л. 33]).
33. Э. Ю. Пиксарв, О щелочных соединениях в циклонной золе, Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 166, 1959.
34. G. Wittingham, High Temperature Reactions of Coal Minerals During Combustion, B. C. U. R. A. Monthly Bull., 18, 1954 (цит. в [Л. 35]).
35. H. W. Nelson, Mineral Consistents in Coal and Heavy Oil and their Behavior During Combustion, «Corrosion and Deposits in Coal- and Oil-fired Boiler and Gas Turbines», Report of ASME. Pergamon Press, New York, 1959.
36. Н. А. Торопов и И. А. Борисенко, «Цемент» № 5, 1950.
37. L. Stegmüller, P. Ney, «Ber. Dtsch. Keram. Ges.», Bd. 32 (1955) № 2.
38. М. А. Кийлер, Исследование процессов образования и кристаллизации сланцевольных материалов, кандидатская диссертация, АН ЭССР, 1957.
39. J. Ottemann, Über die Mineralbestandteile von Braunkohlen und ihre Bedeutung für die Beurteilung von Aschenbindern. Mitt. Labor. Geol. Dienstes N.F.H.I, Berlin, Akademie-Verlag, 1951.
40. H. Jakisch, Verschlackung der Feuerräume unterhalb des Erweichungspunktes der Asche. «Arch. Wärmewirtschaft», Bd. 23 (1942) № 10.
41. G. A. Matthaei, F. Hentze, Die Aschenansätze an Berührungsheizflächen von Staubkesseln. «Arch. Wärmewirtschaft», Bd. 23 (1942) № 2.
42. A. Zinzen, Dampfkessel und Feuerungen. Springer, 1957.
43. Н. Ленкевиз, Probleme der Braunkohlenfeuerungen. «Mitt. VGB», 1957, Heft 51.
44. Гумцов, Минеральная часть угля и ее влияние на конструкцию и эксплуатацию котлов, «Энергетика за рубежом», переводы статей под ред. М. А. Наджарова, ГЭИ, 1959.
45. W. Lange, Untersuchungen über die Ursachen der Ansatzbildung bei der Vergasung und Feuerung von Steinkohlen. «Glückauf», Bd. 76 (1940), Heft. 30.
46. R. Lessnig, Chemische Einflüsse bei der Verschmutzung und Verschlackung von Kesselanlagen und Gaserzeuger. «Feuerungstechnik», Bd. 28 (1940), Heft 7.

47. B. Schneider, Das Verhalten der mineralischen Anteile der Steinkohle bei der Verbrennung. «Glückauf», Bd. 92 (1956), № 31/32.
48. П. М. Плакк, Технико-физическая характеристика электрически разделенных фракций сланцевой пыли, Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 70, 1956.
49. Е. А. Галилеева, Физико-химические свойства жидкого шлака. Сборник «Топки с жидким шлакоудалением» под ред. С. Ц. Фаермана и С. М. Шухера, ГЭИ, 1951.
50. М. А. Кийлер, Об изменении вязкости сланцевольных расплавов, Изв. АН ЭССР, серия технических и физико-математических наук, № 1, 1957.
51. Д. С. Белянкин, Н. А. Торопов и В. В. Лапин, Физико-химические системы силикатной технологии, Промстройиздат, 1949.
52. Х. К. Труу, Неорганические отходы при сжигании сланца, «Сланцевольные материалы в строительстве», труды второго совещания по расширению использования в строительстве неорганической части сланца-кукерсита, АН ЭССР, Таллин, 1955.
53. G. Saar, Ohu saastamisest ja selle vältimisest, «Tehnika ja tootmine», № 83, 1957.
54. В. Х. Кикас, О колебаниях свойств сланцевольных вяжущих, Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 166, 1959.
55. Н. Труу ja A. Ots, Tahkekütuse kaheastmelisest põletamisest, «Tehnika ja tootmine», № 8, 1957.
56. Х. Я. Мяндретс, свойства сланцевольных строительных вяжущих веществ, «Сланцевольные материалы в строительстве», труды второго совещания по расширению использования в строительстве неорганической части сланца-кукерсита, Таллин, 1955.
57. V. H. Kikas, Eesti NSV põlevkivi-kukersiidi tuhk sideainena, кандидатская диссертация, Таллинский политехнический институт, 1954.
58. Э. Ю. Пиксарв, О минералогическом составе циклонной золы пылевидного сжигания сланца-кукерсита и ее фракций, Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 166, 1959.
59. Н. Л. Дилакторский и Х. Я. Мяндретс, Об изменении состава жидкой фазы сланцевольного камня в начальный период его отвердевания, Изв. АН ЭССР, № 3, 1956.
60. Б. К. Торпан и Х. Х. Хыдрьярв, Исследование коррозии стали в присутствии сланцевой золы при повышенных температурах, «Изв. вузов — Энергетика», № 7, 1959.
61. С. М. Розенблит, Строительные материалы из сланцевой золы. Гос. издат. местной пром. РСФСР, 1939.
62. A. Elenurm, Põlevkivi anorgaanilise osa toime väävli jagunemisele põlevkivi töötlemisel tuhk-soojuskandja meetodil, Изв. АН ЭССР, серия технических и физико-математических наук, № 1, 1960.
63. И. П. Эпик, О проектировании котельных агрегатов с учетом процессов спекания летучей золы сланца-кукерсита, Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 64, 1955.
64. Л. Г. Берг, А. В. Николаев и Е. Я. Родэ, Термография, 1944.
65. Л. Г. Берг и А. А. Кот, Физико-химическое исследование фазового состава накипи и солейотложений термографическим методом, сборник «Внутрикотловые физико-химические процессы и водный режим котлов высокого давления» под редакцией И. И. Черняева и др., ГЭИ, 1951.
66. А. П. Баранов и И. К. Барштейн, Опыт сжигания кашпирского сланца в шахтно-мельничной топке, «За экономию топлива» № 6, 1951.
67. А. П. Баранов, Некоторые итоги работ ЦКТИ по освоению сжигания сланцев, Котлурбостроение № 1, 1953.
68. H. E. Crossley, Deposits on the External Heating Surfaces of Boiler Systems, Trans. of the Fuel Economy Conference of the World Power Conference, Den Haag, 1947. Sect. C 2, Paper 3.

69. H. E. Crossley, External Boiler Deposits, «Journ. Inst. of Fuel». Vol. XXV, № 145, 1952.
70. З. Ф. Чуханов, Л. Н. Хитрин и В. А. Голубцов, Энерготехнологическое использование топлив — новый этап развития энергетики, «Теплоэнергетика» № 7, 1955.
71. Е. А. Галибина, Роль сульфатной серы в процессе твердения сланцевольных вяжущих, Изв. АН ЭССР, серия технических и физико-матем. наук, № 1, 1957.
72. C. H. Anderson, E. K. Diehl, Bonded Fireside Deposits on Coal-fired Boilers. Amer. Soc. mech. Engrs. Paper № 55-A-200.
73. P. Murphy, J. D. Piper, C. R. Schmanský, Fireside Deposits on Steam Generators Minimized through Humidification of Combustion Air, «Transactions of ASME». Vol. 73, 1951, № 6.
74. W. Boie, Die Verwendung von Salzkohle, «Energietechnik» № 2, 1956.
75. K. Wickert, Chemische Untersuchungen im Feuerraum der Schmelzkammerkessel. BWK, № 3, 1957.
76. H. Lenkewitz, Über die Verbrennung rheinischer Rohbraunkohle in Staubfeuerungen, «Braunkohle, Wärme und Energie», № 11/12, 1955.
77. P. H. Crumley, A. W. Fletcher, D. C. Wilson, The Formation of Bonded Deposits in Pulverized-fuel-fired Boilers, «Journ. Inst. of Fuel», Vol. 28 (1955), № 170.
78. W. Gumz, Zum Problem der Heizflächenverschmutzung an Kesselanlagen, BWK, Bd. 8 (1956), № 3.
79. A. Splittgerber, Neuere Beobachtungen und Betriebserfahrungen über rauchgasseitige Korrosion in Kraftwerksanlagen, «Energietechnik» № 9, 1958.
80. W. F. Harlow, Causes of Flue Gas Deposits and Corrosion in Modern Power Plants. Proc. I. Mech. Eng. Vol. 160 (1949).
81. И. П. Эпик, Загрязнение поверхностей нагрева котлов, работающих на сланцекукере, «Электрические станции» № 2, 1958.
82. Р. С. Прасолов, Наружные отложения на поверхностях нагрева котлоагрегатов, Машгиз, 1958.
83. H. Kirsch, Einfluss des Rohstoffes auf die Verschmutzung der Kesselheizflächen. Mitt. VGB, Heft 60, Juni 1959.
84. J. Zavadski, Zur Kenntnis des Systems Calcium — Schwefel — Sauerstoff. «Z. anorg. allg. Ch.» 205, 1932.
85. I. P. Levy, Dissociation of Gypsum. «Journ. Am. Ceram. Soc.» 32, 4, 1949.
86. П. П. Будников, Гипс, его исследование и применение, 1948.
87. E. Briner, G. Pamm, H. Paillard, Recherches sur les equilibres de dissociation des sulfates de calcium, de potassium et de sodium, sculs on en presence d'adjuvants. Helvetica chemica acta 31. 2220, 1948.
88. D. H. Barnhart, P. C. Williams, The Sintering Test, an Index to Ash — Fouling Tendency. Trans. ASME, vol. 78, 1956.
89. X. X. Арро и И. П. Эпик, О сульфатизации летучей золы эстонских сланцев в атмосфере  $SO_2 +$  воздух. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 132, 1958.
90. Н. В. Кузнецов, Рабочие процессы и вопросы усовершенствования конвективных поверхностей котельных установок, ГЭИ, 1958.
91. Н. Г. Залогин, Пути к уменьшению золовых отложений в газоходах котлов, «Известия ВТИ», № 8, 1952.
92. Н. В. Кузнецов и А. З. Щербаков, Загрязнение золой поверхностей нагрева котлоагрегатов, «Теплоэнергетика», № 1, 1954.
93. И. Микк, Об образовании отложений и окаменелостей летучей золы на трубах, Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 102, 1957.
94. И. П. Эпик и И. Р. Микк, О механизме образования твердых отложений летучей золы на конвективных поверхностях нагрева. «Изв. вузов-Энергетика» № 3, 1958.
95. М. А. Михеев, Основы теплопередачи, ГЭИ, 1949.
96. А. А. Гурвич, Циклонные золоуловители в газотурбинных установках на твердом топливе, «Теплоэнергетика» № 2, 1957.

97. H. Rumpf, Über das Ansetzen von Teilchen an festen Wandungen. VDI-Berichte Bd. 6, 1955.
98. Н. Ф. Дергачев, Метод исследования движения частиц пыли в моделях различных аппаратов, «Известия ВТИ», № 6, 1949.
99. Н. Ф. Дергачев и Н. Г. Залогин, О движении частиц золы в пучке труб, «Известия ВТИ», № 4, 1951.
100. Н. Г. Кружилин, Исследование теплового пограничного слоя, ЖТФ, т. VI, вып. 3, 1936.
101. А. А. Жукаускас, Теплопередача цилиндра в поперечном потоке жидкости, «Теплоэнергетика», № 4, 1955.
102. S. K. Friedlander, H. F. Johnstone, Deposition of Suspended Particles from Turbulent Gas Streams. Ind. a. Eng. Chem. Vol. 49, № 7, July 1957.
103. K. Wickert, Heizflächenverschmutzung in Dampferzeugern. BWK, № 1 u 3, 1958.
104. K. Wickert, Voraussage von unterschiedlichen Rohrverschmutzungen durch die zu verfeuernden Kohlen. Energie, № 7, 1958.
105. W. Nelson, C. Cain. Corrosion of Superheaters and Reheaters of Pulverized-Coal-Fired Boilers. Paper ASME, 1959, № A-89-8. Trans. ASME, Series A, July 1960.
106. P. Sedor, E. K. Diehl, D. H. Barnhart. External Corrosion of Superheaters in Boilers Firing High-Alkali Coals. Paper ASME, 1959, № A-76—10. Trans. ASME, Series A, July 1960.
107. A. V. Koževnikov, Vanaadiumi korrosioon tolm põlevkivi töötavates kateldes, «Tehnika ja tootmine» Nr. 3, 1958.
108. F. C. Monkman, I. N. Grant. An Investigation of Accelerated Oxidation of Heat Resistant Metals due to Vanadium. Corrosion № 9, 1953.
109. И. П. Эпик, Тепловое сопротивление твердых отложений летучей золы на трубах при смешанном поперечно-продольном омывании, «Изв. вузов — Энергетика» № 8, 1959.
110. R. Gregorig, Ist eine Schmutzschicht bei konvektiver Wärmeübertragung immer ungünstig. «Allgemeine Wärmetechnik», Bd. 8 (1957), H. 5/6.
111. Р. С. Прасолов, О золowych отложениях на радиационных поверхностях нагрева котлоагрегатов, автореферат дисс. МЭИ, 1960.
112. Р. С. Прасолов и И. А. Вайншенкер, Теплопроводность и фракционный состав натрубных золowych отложений и лабораторной золы некоторых топлив, «Теплоэнергетика» № 3, 1960.
113. И. П. Эпик, И. Р. Микк и Э. Я. Ратник, О расчёте теплопередачи полурadiационных ширмовых поверхностей нагрева, «Изв. вузов — Энергетика» № 3, 1960.
114. А. К. Внуков, Электрический радиометр-прибор для определения теплового потока лучистой энергии, «Теплоэнергетика» № 8, 1958.
115. Г. Ф. Кнорре, Топочные процессы, ГЭИ, 1951.
116. А. М. Гурвич и Г. Е. Ожигов, Тепловой эффект обдувки экранов при сжигании пылевидного топлива, «Теплоэнергетика» № 12, 1957.
117. А. М. Гурвич и В. В. Митор, Тепловая эффективность радиационных поверхностей нагрева, «Энергомашиностроение» № 2, 1957.
118. В. С. Патыченко, В. И. Резник и С. И. Зарайский, Котельный агрегат ТКЗ для сжигания эстонских сланцев. «Энергомашиностроение» № 7, 1957.
119. А. А. Беляев, Опыт эксплуатации котельного оборудования первой электрической станции сверхвысоких параметров, ГЭИ, 1958.
120. Н. Д. Дилакторский и М. Кийлер, Плавленный портланд-цемент из минеральной части горючего сланца, Изв. АН Эстонской ССР, № 1, 1960.
121. В. А. Пермяков, Исследование на воздушной модели аэродинамики газоходов котла ТП-70, «Энергомашиностроение» № 12, 1958.
122. А. А. Отс, Горение сланцевой пыли, кандидатская диссертация, АН ЭССР, 1958.
123. А. А. Отс, Горение оковсавшейся сланцевой пыли, Изв. АН ЭССР, серия техн. и физико-мат. наук № 4, 1958.
124. А. А. Отс, О горении полидисперсной коксовой пыли многозольного топлива, Теплоэнергетика № 3, 1960.

125. С. Н. Сыркин, Золовой износ экономайзерных пучков, «Советское котлотурбостроение» № 3, 1945.
126. Н. В. Кузнецов, Золовой износ труб и предельно допустимые скорости газа в котельных агрегатах, «Теплоэнергетика» № 4, 1955.
127. H. Lepikson ja J. Kleis, Põlevkivi tolmküttel töötavate katelde ökonomaiseritorude kulumiskindluse suurendamine, «Tehnika ja tootmine» № 12, 1957.
128. X. Лепиксон и И. Клейс, Изнашивание эмалиевых покрытий в струе абразива, Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 192, 1961.
129. И. Клейс, Об изнашивании металлов в абразивной струе, Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 168, 1959.
130. А. В. Рябченков и О. Н. Муравкин, Коррозионно-абразивное изнашивание водяных экономайзеров и способ их защиты, «Энергомашиностроение» № 3, 1956.
131. О. Н. Муравкин и А. В. Рябченков, Исследование коррозионно-абразивного изнашивания стали применительно к трубам водяных экономайзеров, Трение и износ в машинах, сборник XI, АН СССР, Москва, 1956.
132. K. Wickert, Das chemische Verhalten der Natrium- und Kaliumpyrosulfate, BWK, № 3, 1959.
133. Б. И. Клячко, Материалы по низкотемпературной коррозии при сжигании сернистого мазута, п/п донецких углей и эстонских сланцев, отчёт, ВТИ, 1958.
134. Р. А. Петросян, Влияние температуры стенки хвостовых поверхностей котельных агрегатов на скорость коррозии в среде дымовых газов, «Теплоэнергетика» № 12, 1957.
135. Р. А. Петросян, Некоторые результаты определения точек росы продуктов сгорания различных топлив, «Теплоэнергетика» № 2, 1958.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Глава первая. Золая проблема при сжигании сланцев . . . . .	5
1—1. Горючие сланцы как энергетическое топливо в народном хозяйстве . . . . .	5
1—2. Научно-технические проблемы эксплуатации и проектирования котельных установок на сланцевом топливе . . . . .	8
Глава вторая. Горючие сланцы и их неорганическая часть . . . . .	12
2—1. Характеристика минеральной части горючих сланцев . . . . .	12
2—2. Влияние превращений неорганической части на расчетный состав сланцев . . . . .	18
2—3. Влияние процессов неорганической части на теплоту сгорания сланцев . . . . .	20
Глава третья. Превращения неорганической части сланцев в топочных процессах . . . . .	26
3—1. Распадение неорганической части горючих сланцев на фракции при дроблении и размоле . . . . .	26
3—2. Процессы превращения минералов при нагревании . . . . .	31
3—3. Плавление золы и вязкость шлака . . . . .	36
3—4. Условия образования золовых остатков в топках . . . . .	44
3—5. Характеристика золовых остатков сланцевых топок . . . . .	47
3—6. Баланс серы при сжигании сланцев . . . . .	51
Глава четвертая. Связанные отложения летучей золы на поверхностях нагрева . . . . .	54
4—1. Физико-химические исследования отложений летучей золы сланцев . . . . .	54
4—2. Характеристика сульфатных отложений летучей золы сланца-кукерсита . . . . .	61
4—3. Сульфатно-связанные отложения при сжигании кашпирских сланцев . . . . .	74
4—4. Отложения летучей золы сланца-кукерсита, содержащие сульфиды . . . . .	75
4—5. Отложения золы, связанные в процессе гидратации . . . . .	76
4—6. Области появления сульфатно-связанных отложений и динамика их образования при пылевидном сжигании сланца-кукерсита . . . . .	78
4—7. Сульфатно-связанные отложения при сжигании несланцевых топлив . . . . .	87
Глава пятая. Лабораторные исследования сульфатизации летучей золы . . . . .	89
5—1. Процесс сульфатизации летучей золы и извести . . . . .	89
5—2. Опыты в атмосфере $SO_2$ . . . . .	91
5—3. Сульфатизация летучей золы под влиянием $SO_2$ и кислорода . . . . .	94
5—4. Исследование сульфатизации летучей золы в атмосфере $SO_2 + \text{воздух}$ . . . . .	97
Глава шестая. Механизм образования отложений летучей золы . . . . .	107
6—1. Различия сыпучих и связанных отложений . . . . .	107

6—2.	Образование отложений в опытном канале на котле с пылевидным сжиганием сланца-кукерсита . . . . .	111
6—3.	Результаты опытов по исследованию сульфатно-связанных отложений . . . . .	114
6—4.	Механизм образования связанных отложений . . . . .	128
6—5.	Вопросы очистки поверхностей нагрева и их оптимальные условия работы на основе анализа уравнений роста отложений . . . . .	140
<b>Глава седьмая. Химическое воздействие сульфатных отложений и золы на металл поверхностей нагрева . . . . .</b>		<b>144</b>
7—1.	Исследование подслоя отложений . . . . .	144
7—2.	Коррозия стали в присутствии сланцевой золы . . . . .	151
7—3.	Коррозия труб пароперегревателя при сжигании сланца-кукерсита . . . . .	160
7—4.	Представление о механизме коррозии и некоторые мероприятия по ее предотвращению . . . . .	163
<b>Глава восьмая. Тепловое сопротивление плотных отложений легучей золы на трубах . . . . .</b>		<b>166</b>
8—1.	Опыты с трубами при смешанном поперечно-продольном омывании . . . . .	166
8—2.	Опыты с поперечно омываемыми трубами . . . . .	178
<b>Глава девятая. Ширмовые поверхности нагрева . . . . .</b>		<b>185</b>
9—1.	Задачи исследования ширмовых поверхностей нагрева при сжигании сланцев . . . . .	185
9—2.	Загрязнение продольно омываемых ширм, расположенных в зоне низких температур газа . . . . .	186
9—3.	Загрязнение ширмового пароперегревателя, расположенного на выходе из топочной камеры . . . . .	194
9—4.	Расчет излучения междуширмовых газовых объемов . . . . .	206
<b>Глава десятая. Загрязнение и условия работы топочной камеры . . . . .</b>		<b>211</b>
10—1.	Свойства минеральной части сланцев, определяющие условия работы топочной камеры . . . . .	211
10—2.	Загрязнение топочной камеры при сжигании сланцев . . . . .	214
10—3.	Перспективы повышения тепловой нагрузки поперечного сечения топки при сжигании сланцев . . . . .	220
10—4.	Влияние минеральной части сланца на процесс горения . . . . .	222
<b>Глава одиннадцатая. Условия работы хвостовых поверхностей нагрева . . . . .</b>		<b>226</b>
11—1.	Износ и коррозия водяных экономайзеров при сжигании сланцев . . . . .	226
11—2.	Представление о механизме золотой коррозии водяных экономайзеров . . . . .	232
11—3.	Мероприятия против износа водяных экономайзеров при сжигании сланца-кукерсита . . . . .	235
11—4.	Низкотемпературная коррозия и загрязнение воздухоподогревателей при сжигании сланца-кукерсита . . . . .	237
<b>Литература . . . . .</b>		<b>242</b>

Эпик Ильмар Паулович  
ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ СЛАНЦЕВ  
НА УСЛОВИЯ РАБОТЫ КОТЛОАГРЕГАТА

Исправления

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
100	11 сверху (таблица)	№ пробы 03	04
113	Рис. "6—4	№ пробы 04 $\lg \delta$	03 $\lg \sigma$

Tell. nr. 7119.

Эпик Ильмар Паулович  
ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ СЛАНЦЕВ  
НА УСЛОВИЯ РАБОТЫ КОТЛОАГРЕГАТА

Оформление Л. Круусмаа

Эстонское Государственное Издательство  
Таллин, Пярнуское шоссе, 10

\*

Редактор П. Ансон  
Художественный редактор Р. Тунгла  
Технический редактор И. Вахтре  
Корректоры А. Кальберг и Х. Або

Сдано в набор 9 VIII 1961. Подписано к печати  
18 I 1962. Бумага 70 × 90, 1/16. Печатных листов  
15,75. По формату 60 × 92 печатных листов 18,43.  
Учетно-издательских листов 14,86. Тираж 1000.  
МВ-01522. Заказ № 7119. Типография имени  
Ханса Хейдеманна, Тарту, Юликооли 17/19. II

Цена руб. 1.01

Rbl. 1.01

XI \*  
1A-9052

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00535976 7