



АНАЛИЗ ОТЛОЖЕНИЙ В ТРУБКАХ ПАРОПЕРЕГРЕВАТЕЛЕЙ НА УГОЛЬНЫХ ТЭЦ МЕТОДОМ ФУРЬЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Власова А.Ю., Орлов А.А

Казанский государственный энергетический университет,
г. Казань, Россия

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан,
Республика Казахстан

ORCID: 0000-0001-8520-5432, vlasovaay@mail.ru

Резюме: *ЦЕЛЬ.* Определение качественного состава отложений на внутренней поверхности трубок пароперегревателей станций Аксуская ГРЭС и ТЭЦ АО «Алюминий Казахстан», расположенных в Республике Казахстан. *МЕТОДЫ.* Наиболее современным методом анализа является ИК-спектрофотометрия, которая основывается на поглощении ИК-излучения. Анализ отложений проводили на инфракрасном спектрофотометре с преобразованием Фурье компании Shimadzu IRAffinity-1S. Особенность и оправданность использования данного прибора основывается на высокой пропускной способности оптики. Дополняющей функцией является сочетание с системой динамической цифровой юстировки. В качестве мощного керамического источника излучения используется детектор DLATGS. Данный детектор является высокочувствительным и термостабилизированным. *РЕЗУЛЬТАТЫ.* В результате анализа было обнаружено, что отложения на внутренней поверхности представлены продуктами коррозии металла и термоустойчивыми гумусовыми веществами. Последние легко переходят в пар из котловой воды (перегонка с паром) и оседают на поверхности трубок. Также в качестве примесей присутствуют минеральные вещества и силикаты, которые также в небольшом количестве переходят в пар. *ЗАКЛЮЧЕНИЕ.* В результате анализа отложений в трубках пароперегревателей на станциях Аксуская ГРЭС и ТЭЦ АО «Алюминий Казахстан», расположенных в Республике Казахстан было обнаружено, что коррозионные процессы идут довольно интенсивно, поэтому в отложениях преобладают продукты коррозии. Для снижения внутреннего износа трубок необходимо корректировать ВХР, анализировать применяемые реагенты, а также произвести постадийный анализ теплоносителя на каждом этапе очистки

Ключевые слова: водно-химический режим; отложения на трубках пароперегревателей; станции на угольном топливе.

Для цитирования: Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Власова А.Ю., Орлов А.А. Анализ отложений в трубках пароперегревателей на угольных ТЭЦ методом Фурье ИК-спектроскопии // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2022. Т.24. № 5. С. 23-34. doi:10.30724/1998-9903-2022-24-5-23-34.

ANALYSIS OF DEPOSITS IN SUPERHEATER TUBES AT COAL-FIRED THERMAL POWER PLANTS BY FOURIER IR SPECTROSCOPY

ND. Chichirova, AA. Chichirov, AY. Vlasova , AA. Orlov

Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Republic of Kazakhstan

ORCID: 0000-0001-8520-5432, vlasovaay@mail.ru

Abstract: *THE PURPOSE.* Determination of the qualitative composition of deposits on the inner surface of the superheater tubes of the Aksuskaya GRES and CHPP stations of Aluminum Kazakhstan JSC located in the Republic of Kazakhstan. *METHODS.* The most modern method of analysis is IR spectrophotometry, which is based on the absorption of IR radiation. Sediment

analysis was carried out on an infrared spectrophotometer with Fourier transform of Shimadzu IRAffinity-1S. The peculiarity and justification of using this device is based on the high throughput of optics. A complementary function is a combination with a dynamic digital adjustment system. The DLATGS detector is used as a powerful ceramic radiation source. This detector is highly sensitive and thermally stabilized. **RESULTS.** As a result of the analysis, it was found that the deposits on the inner surface are represented by metal corrosion products and heat-resistant humus substances. The latter easily pass into steam from boiler water (steam distillation) and settle on the surface of the tubes. Also, mineral substances and silicates are present as impurities, which also pass into steam in a small amount. **CONCLUSION.** As a result of the analysis of deposits in superheater tubes at the stations of Aksuskaya GRES and CHPP of Aluminum Kazakhstan JSC located in the Republic of Kazakhstan, it was found that corrosion processes are quite intense, therefore corrosion products predominate in the deposits. To reduce the internal wear of the tubes, it is necessary to adjust the VCR, analyze the reagents used, and perform a step-by-step analysis of the coolant at each stage of cleaning

Keywords: water-chemical regime; deposits on superheater tubes; coal-fired stations.

For citation: Chichirova ND, Chichirov AA, Vlasova AY, Orlov AA. Analysis of deposits in superheater tubes at coal-fired thermal power plants by Fourier IR spectroscopy *Power engineering: research, equipment, technology.* 2022;24(5):23-34. doi:10.30724/1998-9903-2022-24-5-23-34.

Введение

Энергетические комплексы, как в России, так и за рубежом несут серьезные потери при выходе оборудования из строя. Одной из причин являются коррозионные процессы разрушения конструкционных материалов и отложений на поверхностях теплообмена. Причинами разрушения являются: неправильное ведение водно-химического режима, недостаточная степень очистки воды, конструкционные неточности и неправильный подбор конструкционных материалов. Поэтому одной из задач теплоэлектроцентрали (ТЭЦ) сводится к поддержанию оптимальных условий работы оборудования, за счет отлаженного водно-химического режима (ВХР) и контроля основных показателей.

Ученые Ивановского государственного энергетического университета Барочкин Е.В. и Виноградов В.Н. при изучении парогенераторов выявили, что при нарушении ВХР ухудшается качество рабочего тела (пар) и, как следствие, на внутренней поверхности теплосилового оборудования образуются отложения, которые в свою очередь провоцируют коррозионные процессы. Так, пароперегреватели относятся к наиболее повреждаемым поверхностям системы нагрева пара. Если выразить в процентном соотношении, то на долю пароперегревателей приходится до 56 % от общего числа повреждений, трубы топочных экранов до 17 % и прочие поверхности порядка 7 % [1-3].

Для минимизации отложений на внутренней поверхности трубок пароперегревателя необходимо строго контролировать показатели качества пара (табл. 1). В зависимости от типа ВХР в паре возможно наличие аммиака, угольной кислоты, водорода, солей натрия и кремниевой кислоты. Ученые Республики Казахстан, а именно в Карагандинском государственном техническом университете при изучении вопросов высокотемпературной коррозии поверхностей теплообмена выявили, что в перегретом паре высоких, сверхвысоких и сверхкритических параметров соли натрия и кремниевой кислоты находятся в состоянии парового раствора. На предприятиях теплоэнергетики используют углеродистые стали. Выбор конструкционного материала обоснован температурными характеристиками, так у углеродистые стали при температурах до 450-500 °С достаточно стойки. Но при незначительном увеличении температуры на 30-50 °С влечет за собой интенсификацию окислительных процессов. Окисление может идти как с внутренней, так и с наружной стороны труб. Такой тип разрушения конструкционного материала относится к пароводяной коррозии, в результате которой увеличивается окалинаобразование. Для анализа отложений с внешней стороны труб необходимо проводить дополнительные исследования, которые будут учитывать состав сжигаемого топлива и тип разрушения. Максимальная температура металла труб из применяемых для перегревателей котлов перлитной 12Х1МФ и аустенитной X18НТ2Т сталей при сжигании топлива должна составлять соответственно не более 585 и 610 °С. Данный диапазон свидетельствует о том, что запас увеличения температуры на последней

ступени пароперегревателя незначителен, поэтому сохраняется риск достижения температуры перегрева конструкционного материала [4-5].

Одной из причин загрязнения пара коррозионно-активными примесями, вызывающими снижение водородного показателя, являются органические вещества, которые разлагаются с образованием кислот. При окислении образуется закись-окиси железа (Fe_3O_4) и выделяется газообразный водород [6]. Помимо железоокисных отложений на внутренней поверхности пароперегревательных трубок могут быть образованы отложения щелочноземельных металлов, а именно соединения кальция и магния, которые попадают в питательную воду с присосами в конденсаторе. Медные отложения присутствуют в том случае, если используются латунные трубки, либо детали насоса, которые содержат медь. По литературным данным основная доля отложений формируется из силикатных соединений, которые присутствуют при высоких давлениях. Также образуются легкорастворимые соединения натрия, которые обладают хорошей растворимостью при высоких параметрах, за счет адсорбции на поверхности и химическим взаимодействием с отложениями. Состав отложений на внутренней поверхности трубок в основном будет варьироваться от технологий подготовки теплоносителя и режима ВХР.

Таблица 1

Показатели качества перегретого и насыщенного пара (по ГОСТ 54405–2011)

Наименование показателя	Норма для котлов				
	промышленных (с пароперегревателем) абсолютным давлением, МПа			Энергетических (с пароперегревателем), абсолютным давлением до 3,9 МПа	
	до 1,4	2,4	3,9	ТЭЦ	ГРЭС
Условное солесодержание (в пересчете на NaCl), мкг/дм^3	820*	410*	250	250	160
Содержание натрия, мкг/дм^3	320*	160*	100	100	60
Содержание свободной углекислоты (в пересчете на CO_2), мг/дм^3	20**			20	10
Содержание свободного аммиака (не связанного с углекислотой), мг/дм^3	Не допускается***			Не допускается	

* Для котлов без пароперегревателя допускается влажность до 1%.

** Для котельных установок, имеющих систему обратных конденсаторов общей протяженностью не более 1000 м при числе теплообменных аппаратов не более десяти, допускается содержание свободной углекислоты в паре до 100 мг/дм^3 .

***Допускаемое содержание связанного аммиака следует определять по согласованию с потребителем технологического пара.

Ученый Всероссийского научно-исследовательского и проектно-конструкторского института атомного машиностроения Ходырев Б.Н. писал о термо-окисляющей деструкции и о факторах, которые могут влиять на возможность ее протекания. Он писал, что химизм данной реакции до сих пор не изучен, также неизвестны условия протекания данных реакций и состав продуктов. Если обратимся к химическим реагентам, которые добавляются для поддержания ВХР, то выясним, что полностью не изучена роль аминов в защите конструкционного материала от коррозии. Для того чтобы управлять процессами, необходимо знать их механизмы. Безусловно, прямое исследование механизмов деструкции сопряжено с большими сложностями, поэтому целесообразно определить состав компонентов и исследовать возможные пути деструкции данных веществ. Но даже на данном этапе может возникнуть ряд сложностей, а именно в невозможности исследовать течение окислительно-восстановительных реакций без учета участия в них свободных радикалов. Поэтому для прогнозирования продуктов термоллиза необходимо знать какие классы веществ содержатся в твердых отложениях на поверхности трубок пароперегревателей [7-10].

Семенов Н.Н. предположил, что большая часть окислительных процессов легче протекает в жидкой фазе, что и подтверждается окислением сложных углеводов и других органических соединений. Окисление органических кислот является цепной реакцией, так как в результате образуется два активных радикала, которые запускают цепной механизм. На сегодняшний день исследования по составу гумусовых веществ

показывают их сложный состав. Поэтому есть все основания предполагать, что при термодеструкции будут образовываться сложные композиционные составы. Продукты термолитиза будут составлять смесь сложных органических веществ разной структуры. На основании научных исследований выявлено, что данные продукты содержат три-пять видов низкомолекулярных органических кислот и около двух десятков ароматических соединений. Наличие кислот существенно снижает водородный показатель, в результате интенсифицируются процессы коррозии. Строение органических соединений уникально и, казалось бы, процессы деструкции не поддаются описанию. Но, несмотря на столь сложную структуру гуминовых соединений, были выявлены две важные для нас закономерности: диапазон вариаций атомных отношений основных составляющих элементов (C, H, O, N) не столь широк; у всех гуминовых соединений единый принцип строения. Основная единица гуминовых веществ представляет собой индивидуальное ароматическое кольцо с боковыми алифатическими цепями, определяющими устойчивость молекул в растворе за счет достаточного количества гидрофильных групп. Следовательно, гумусы можно рассматривать как переходную структуру от гидрофобных к гидрофильным соединениям. Давно доказано наличие в гумусах бензольных, пиридиновых колец и фурановых ядер. Ароматические кольца соединены мостиками ($-\text{O}-$, $=\text{N}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{CH}_2-$). Содержание аминного азота достигает 70 % общего его количества; 30 % азота входит в состав гетероциклов [11-12].

Российские ученые такие как Е.П. Набоко, Т.И. Чернышова, А.А. Кот, Ю.М. Липов определили, что существует область солесодержания насыщенного пара. По показателю солесодержания можно судить о количестве отложений на поверхности. Также можно выделить безопасный диапазон, при котором будут наблюдаться минимальные отложения или вообще их отсутствие. При установлении допустимых концентраций солей и кремниевой кислоты в паре необходимо стремиться к тому, чтобы отложения в пароперегревателях и в проточной части турбин при этих концентрациях совершенно не получались, либо происходили настолько медленно, что не вызывали бы необходимости в частых остановках котлов и турбин для их промывки и очистки от отложений. При определении количества отложений необходимо учитывать тип применяемых котлов (барабанные или прямоточные). Для барабанных котлов характерен вынос солей из барабана с частицами влаги. В результате на трубах пароперегревателей и лопатках турбин появляются соли, которые содержатся в паре. Особая роль в загрязнении пароперегревателя и турбин принадлежит кремнекислоте. Особенность данного показателя заключается в том, что с увеличением давления растворимость в паре кремнекислоты повышается и как следствие происходит отложение на поверхности оборудования. Поэтому тип применяемых котлов строго нормирует показатели качества теплоносителя. При давлении 10 МПа значительно повышаются требования к содержанию кремниевой кислоты. В таблице 2 приведен примерный состав солевых отложений в перегревателях барабанных котлов с фосфатно-щелочным ВХР [5, 13-14].

Таблица 2

Состав солевых отложений в перегревателях барабанных котлов

Компонент	Солевые отложения, % при		
	Давления пара 3,4 МПа		Давление пара 11,8 МПа
	Первая половина перегревателя	Вторая половина перегревателя	
Na_2SO_4	55,6	20,3	98,84
Na_3PO_4	19,0	7,0	5,0
Na_2CO_3	10,2	12,7	0,00
NaCl	15,6	55,0	0,04
Na_2SiO_3	-	-	0,08

Чистота внутренних поверхностей перегревателей является самым объективным показателем удовлетворительного состояния водного режима станции. Загрязнение перегревателей отложениями – следствие систематических нарушений ВХР. В частности, содержание органических соединений и введение химических реагентов серьезно влияет на эксплуатационные характеристики теплосилового оборудования [15-16].

На эксплуатационные характеристики труб пароперегревателя большое значение оказывает способ расположения их в газоходе. По конструкционным характеристикам различают вертикальные и горизонтальные перегреватели. Каждый вид крепления имеет

свои преимущества. На большинстве станций в типовых схемах перегревателей применяются ширмовые ступени, которые отличаются достаточно сложной конфигурацией и работают в условиях больших неравномерностей тепловосприятий как между отдельными ширмами, так и между трубами в пределах каждой ширмы. При рабочем режиме котла на конструкционный материал труб пароперегревателей оказывают одновременное воздействие:

- топочные газы различной температуры, агрессивности, а также содержания золы, шлак (на наружную поверхность труб) и водяной пар (на внутреннюю поверхность);

- колебания температуры металла из-за работы при переменных режимах или при периодической корректировке соотношения вода – топливо в случае эксплуатации прямоточного котла на базовом режиме;

- колебания температуры металла из-за работы при переменных режимах или при периодической корректировке соотношения вода – топливо в случае эксплуатации прямоточного котла на базовом режиме.

При оценке негативного воздействия на конструкционный материал и на количество внутренних отложений учитываются не только температурный режим, но и эрозионный износ, который усугубляется при увеличении зольности, используемого топлива.

Целью данной работы является анализ состава отложений в трубках пароперегревателей, что позволит определить механизм образования и возможные причины их появления. Лабораторный анализ проводился на образцах вырезок трубопроводов с применением ИК-спектроскопии.

Актуальность данной тематики состоит в анализе подготовки воды и режима ВХР за счет качественного анализа твердых отложений на внутренней поверхности оборудования, а именно трубок пароперегревателей. Данные результаты позволяют расширить знания в данной области.

Научная новизна работы заключается в определении класса веществ, из которых образованы отложения.

Практическая значимость исследования заключается в том, что на основании полученных данных, возможно, скорректировать ВХР с целью уменьшения отложений на внутренней поверхности трубок пароперегревателей и как следствие снизить коррозионно-эрозионное разрушение.

Материалы и методы

На сегодняшний день основной метод анализа отложений основывается на получении аналитического сигнала. Более современным, точным и научным методом является ИК-спектрофотометрия, которая основывается на поглощении ИК-излучения.

Многоатомная молекула обладает большим числом всевозможных колебаний, в которых принимают участие все ее элементы. Некоторые из этих колебаний в первом приближении можно рассматривать как локальные, связанные с одиночными связями либо функциональными (локализованные колебания), в то время как другие воспринимаются как колебания всей молекулы в целом. Локализованные колебания могут быть валентными, ножничными, маятниковыми, крутильными или веерными. Многие локализованные колебания служат для идентификации функциональных групп.

Инфракрасный спектр состоит из двух областей, что важно учитывать при интерпретации спектров. Условно их можно разделить: выше 1500 см^{-1} и ниже 1500 см^{-1} .

Данные области имеют различное значение. Область свыше 1500 см^{-1} характеризует функциональные группы и спектральные полосы поглощения, полученные в данном диапазоне, характеризуют свойства вещества. Область ниже 1500 см^{-1} характеризуется большим количеством спектральных полос поглощения. И именно эта область характеризует молекулу как целое. Этот участок часто называют областью отпечатков пальцев.

Указанная область используется для установления идентичности вещества с эталонным образцом.

Анализ отложений проводили на инфракрасном спектрофотометре с преобразованием Фурье компании Shimadzu IRAffinity-1S.

Особенность и оправданность использования данного прибора основывается на высокой пропускной способности оптики. Дополняющей функцией является сочетание с системой динамической цифровой юстировки. В качестве мощного керамического источника излучения используется детектор DLATGS. Данный детектор является высокочувствительным и термостабилизированным. Комбинирование данной функции с

оптикой, которая имеет высокую пропускную способность и за счет оптимизации электрической и оптической схем, прибор демонстрирует высочайшее соотношение сигнал/шум (30000:1) и максимальным разрешением 0,5 см⁻¹. Данный показатель очень важен, так как позволяет определять примеси на предельно низком уровне. Стоит уделить особое внимание тому, что прибор ИК-Фурье имеет подвижное зеркало, которое работает очень плавно и точно за счет прецизионного механизма крепления зеркала (FJS). Интерферометр в данном приборе стабилизирован за счёт улучшенной системы динамической цифровой юстировки. Это позволяет почти сразу выполнять измерения, так как время на прогрев прибора ничтожно мало. Состояние интерференции гелий-неонового лазера, используемого в конструкции интерферометра, постоянно отслеживается и сравнивается с состоянием при оптимальных условиях, сохраненным ранее. Дельта данных состояний будет вычисляться за счет процессора цифровой обработки сигналов, после чего происходит смена положения (наклона) неподвижного зеркала, чтобы компенсировать данную разницу. Уникальность данной функции состоит в том, что корректировка положения может происходить даже в момент измерения образца. Для этого необходимо в программном обеспечении активизировать функцию «автоматическая настройка», которая автоматически будет выполнять описанную ранее функцию. Одним из недостатков данного прибора является использование оптики чувствительной к влажности среды, в которой содержится прибор. Для минимизации данного фактора прибор оснащен встроенным автоматическим осушителем для поддержания длительной и стабильной работы прибора. Прибор всегда включен в сеть и постоянно проходит диагностику осушителя, при срабатывании сигнала о замене осушающего агента, необходима срочная замена.

Особенность программы анализа примесей заключается в наличии спектров для более чем 500 выделенных неорганических веществ, органических веществ и полимеров, которые зачастую идентифицируются в качестве примесей.

Спектральные исследования можно проводить во всех агрегатных состояниях и в любых консистенциях, в виде пленки или раствора. В нашем случае проводился анализ твердых отложений, которые образовались на внутренней поверхности труб пароперегревателей. Техника подготовки проб ориентирована на прессование с KBr. При подготовке пробы 1–2 мг исследуемого вещества тщательно растирали вместе с 200–300 мг сверхчистого KBr вручную в агатовой ступке. Поскольку KBr обладает прозрачностью в широкой области спектра от 43 000 до 400 см⁻¹ и не имеет полос поглощения, то при спектроскопическом исследовании регистрируется только спектр тонко измельченного в KBr вещества.

KBr предварительно был просушен и измельчен в агатовой ступке. Данным пунктом нельзя пренебрегать, так как напрямую влияет на сходимость и воспроизводимость результатов измерений. Использование агатовой ступки обусловлено тем, что она имеет симметрично отшлифованные грани и так же хорошо отполированную внутреннюю поверхность, глубокую выемку и удобство использования. Но необходимо учитывать, что при выполнении перетирания ступка должна быть чистой и сухой, так как малейшие загрязнения приведут к значительным искажениям в полученных результатах. Сильное влияние на качество получаемых спектров из-за рассеивания излучения имеет размер частиц в исследуемом образце. Недостаточно измельченные частицы приводят к изменению угла наклона базовых линий и так же появляются сильные шумы в спектрах. Для того чтобы не было эффекта рассеяния частицы исследуемого образца должны быть не более 1 мкм.

Для получения ИК-спектра необходимо всего 1 мг анализируемого вещества в соотношении 1:200–300. Оптимальное соотношение масс вещества и KBr определяется опытным путем по получаемым результатам исследования ИК-спектров.

Для того, чтобы данные были точными необходимо перед прессованием таблеток просушить исследуемое вещество в специальном сушильном шкафу при температуре 110°C порядка 60 минут.

Образец, размолотый вместе с KBr, прессуется с помощью гидравлического пресса в брикет в виде таблетки. Гидравлический пресс выдерживает массу 10 т. Необходимость выдерживания именно такого давления объясняется структурой бромида калия, так как он становится пластичным и формируется «твердый раствор» с исследуемым веществом. Даже в процессе приготовления таблетки необходимо учитывать пути попадания воды, которая искажает результаты измерений. Поэтому для удаления воздуха, который имеет определенную влажность, пресс-форму подключают к вакуумному насосу. Негативное воздействие влаги сказывается на качестве подготовленного материала, делая таблетку

мутной и снижает пропускание. Перед началом эксперимента пресс-форму и порошок КВг прогревают в сушильном шкафу при температуре 40 °С. Это предотвратит конденсацию влаги воздуха на их поверхности. Вода, содержащаяся в КВг даже в минимальном количестве, сразу становится заметной в спектре в виде соответствующих полос поглощения.

Экспериментальные исследования

В качестве исследуемых образцов были взяты вырезки из труб пароперегревателей, отработавшие год, станций Аксуская ГРЭС и ТЭЦ АО «Алюминий Казахстан», расположенные в Республике Казахстан. Вырезки были выбраны с учетом доступности забора материалов во время капитального ремонта котлов. Обе станции сжигают экибастузский уголь разреза Восточный, зольность которого составляет 38-40%, общая влага в рабочем состоянии топлива, W_p 6,5 %. В таблице 3 приведены данные по образцам и представлены фото.

Таблица 3

Образцы вырезок из труб пароперегревателей станций Аксуская ГРЭС и ТЭЦ АО «Алюминий Казахстан»

Наименование образца	Место вырезки	Фото образца
Аксуская ГРЭС		
Образец 1.1	Холодная ступень пароперегревателя (ХПП)	
Образец 1.2	Пароперегреватель третьей ступени (ПП 3 ступень)	
Образец 1.3	Потолочный пароперегреватель (ППП)	
Образец 1.4	Пароперегреватель 4-ой ступени (ПП 4 ступень)	
Образец 1.5	Ширмовый пароперегреватель (ШПП)	
ТЭЦ АО «Алюминий Казахстан»		
Образец 2.1	Нижняя радиационная часть -1 (НРЧ-1) Данный образец имеет трещину, в результате эрозионного износа	
Образец 2.2	Ширмовый пароперегреватель (ШПП-1)	
Образец 2.3	Ширмовый пароперегреватель (ШПП-1)	
Образец 2.4	Ширмовый пароперегреватель (ШПП-1)	

В результате эксперимента были получены ИК-спектрограммы, по которым определялся состав отложений на внутренней поверхности труб пароперегревателей. Спектры были скомпонованы по станционной принадлежности и приведены на рисунках 1 и 2.

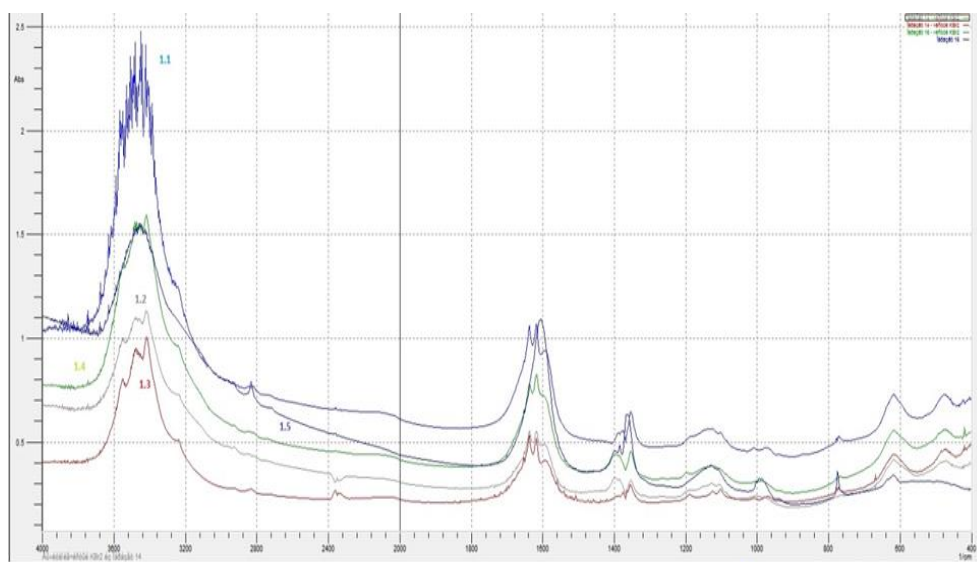


Рис.1. ИК-спектрограммы отложений с внутренней поверхности трубок пароперегревателей Аксуской ГРЭС. *Fig.1. Infrared sediment spectrograms from the inner surface of the Axuska GRES steam superheater tubes.*

В ИК-спектрах образцов трубок пароперегревателей Аксуской ГРЭС, серия полос поглощения при 480 см⁻¹ (ν_1 – FeO), 770 см⁻¹ (острый пик), 1120 см⁻¹ (δ O-H), широкая полоса с максимумом 1150 см⁻¹ характеризует наличие лепидокрокита. Это смешанный оксид-гидроксид железа (III) (Fe₃+O(OH)). Основные полосы поглощения – широкая средняя при 620 см⁻¹, группа полос 1370-1380 (деформационные колебания C-H, диплет 1620 и 1640 см⁻¹, полосы 2840 см⁻¹ и 1920 см⁻¹, (валентные колебания C-H), характер щепления широкой полосы 3200-3600 см⁻¹ указывает на наличие солей гуминовых кислот. Кроме этого возможно присутствие сульфатов (слабая полоса при 1110 см⁻¹, фосфатов (слабая группа пиков с центром 990 см⁻¹, пик при 1590 см⁻¹ и силикатов (слабый пик при 1050 см⁻¹) в качестве примесей. Во всех образцах соотношение оксидов железа и органической части примерно одинаково. Исключение составляет образец 1.5. (образец вырезки трубы ширмового пароперегревателя), где содержание гуматов превалирует, и они имеют несколько измененную структуру, возможно, из-за термодеструкции.

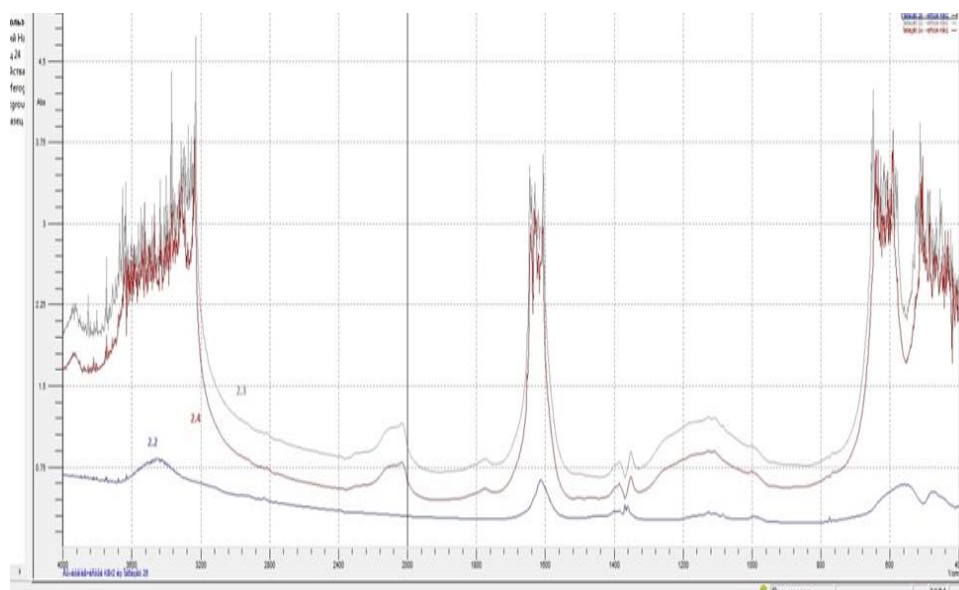


Рис.2. ИК-спектрограммы отложений на внутренней поверхности трубок пароперегревателей ТЭЦ АО «Алюминий Казахстан» *Fig. 2. IR spectrograms of deposits on the inner surface of superheater tubes of CHPP JSC "Aluminum Kazakhstan"*

В ИК-спектрах трубок пароперегревателей ТЭЦ АО «Алюминий Казахстан» обнаруживаются полосы поглощения сильная ($\nu_1 - \text{FeO}$) 480 см⁻¹, сильная ($\nu_2 - \text{FeO}$) 560 см⁻¹, 1620 см⁻¹, широкая полоса 1000-1200 см⁻¹ с максимумом 1100 см⁻¹, широкая с максимумом 3450 см⁻¹. Этот набор полос характеризует наличие оксида железа (III) – Fe_2O_3 . Кроме этого группа полос в областях 600-630 см⁻¹, 1600-1630 см⁻¹ (сильные сопряженные двойные связи $\text{C}=\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$) и характерные дуплеты в области 1370-1380 см⁻¹ (деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$) и группа полос в областях 3200-3300 см⁻¹ и 3900 см⁻¹ характеризует наличие солей гуминовых кислот (гуматы, Hum), это основные компоненты отложений. В некоторых образцах присутствуют острые пики при 3640 см⁻¹ и 3690 см⁻¹, характерные для кристаллических безводных щелочей $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Возможно в виде примеси наличие силикатов – очень слабая полоса при 1000 см⁻¹. И еще менее вероятно наличие сульфатов (1110 см⁻¹). В сравнении образцов можно отметить, что в образце 2.2 оксиды железа составляют большую часть отложений, а в образцах 2.3 и 2.4 большую часть составляют гуматы и еще появляются неорганические щелочи (образец 2.3).

Таким образом отложения на внутренней поверхности представлены продуктами коррозии металла и термоустойчивыми гумусовыми веществами. Последние легко переходят в пар из котловой воды (перегонка с паром) и оседают на поверхности трубок. Также в качестве примесей присутствуют минеральные вещества и силикаты, которые также в небольшом количестве переходят в пар.

Выводы

В результате теоретического исследования было выявлено, что при эксплуатации трубок пароперегревателей необходимо учитывать гидродинамику, которая характеризуется неравномерностью распределения температур и перегрева пара по параллельно включенным трубкам. Данное явление осложняется тем, что по ширине газохода трубы пароперегревателя обогреваются дымовыми газами неравномерно, в средней части газохода трубы получают больше тепла, чем по краям. Как правило, необходимо также учитывать коэффициент теплопередачи, который зависит от состава сжигаемого топлива, а именно его зольности и влажности. Данные критерии влияют на прочностные свойства конструкционного материала, из которого изготовлены трубки пароперегревателей. Но на эксплуатационную надежность трубок оказывают влияние не только внешние факторы, но и состав пара, который движется по трубкам. На внутренней поверхности трубок образуются отложения, которые интенсифицируют коррозионные процессы. Причина разрушения кроется в ВХР, который поддерживается на станции, так как продукты термического распада применяемых реагентов могут быть коррозионно опасны. Исследование отложений с применением ИК-спектроскопии позволит скорректировать ВХР и снизить количество отложений на внутренней поверхности.

В результате практического анализа отложений в трубках пароперегревателей на станциях Республики Казахстан было обнаружено, что коррозионные процессы идут довольно интенсивно, поэтому в отложениях преобладают продукты коррозии. Помимо соединений железа присутствуют термоустойчивые гумусовые вещества, а также замечены следы минеральных веществ и силикатов, которые растворены в паре.

Для снижения внутреннего износа трубок необходимо корректировать ВХР, анализировать применяемые реагенты, а также произвести постадийный анализ теплоносителя на каждом этапе очистки.

Литература

1. Власова А.Ю., Рахматуллин С.С., Окунева Л.А. Экологизация и повышение эффективности традиционной энергетики Польши на примере проекта бурогоугольной тепловой электростанции «TUROW» // Экологическая безопасность в техносферном пространстве. 2021. С. 45-49.
2. Барочкин Е.В., Виноградов В.Н., Барочкин А.Е. Котельные установки и парогенераторы // ФГБОУ ВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина». 2018. С. 339. ISBN 978-5-00062-308-4.
3. Барочкин А.Е., Жуков В.П., Шумилова М. С. и др. Оптимизация структуры и режима работы сложных тепломассообменных систем с многокомпонентными теплоносителями // Вестник Ивановского государственного энергетического университета. 2020. С. 55-63.

4. Исаев В.Л., Корябкин А.А., Конев А.М. Влияние высокотемпературной коррозии поверхностей теплообмена в топках котлов // Карагандинский государственный технический университет. Технические науки. 2019. С. 183-191 DOI: 10.24411/2500-1000-2019-11780.
5. Набоко Е.П., Чернышова Т.И. К вопросу об эксплуатации поверхностей нагрева парогенератора // Карагандинский государственный технический университет. Актуальные вопросы технических наук. 2014. С. 182-191.
6. Vlasov S.M., Vlasova A.Y., Chichirova N.D, et al. Research into bacterial contamination of the coolant of the chemical demineralization scheme at Kazan CHPP-1. Thermal engineering. 2022; 3 (69): 222-226.
7. Ходырев Б.Н., Федосеев Б.С. и др. Нормирование содержания органических веществ в пароводяном тракте энергоблоков, работающих на НКВР // Электрические станции. 2003. № 8. С. 16-19.
8. Ходырев Б.Н., Кричевцов А.Л., Соколюк А.А. Исследование процессов окисления органических веществ в теплоносителе ТЭС И АЭС // Теплоэнергетика. 2010. 7. С. 11-16.
9. Ходырев. Б.Н., Коровин В.А., Щербинина С.Д. и др. Проблемы термолитиз органических веществ в пароводяном контуре ТЭС // Энергетик. 1998. № 7. С. 23.
10. Мартынова О.И., Петров А.Ю. Влияние водно-химических режимов на поведение органических соединений (ацетатов и формиатов) в зоне фазового перехода паровых турбин // Теплоэнергетика. 1977. 12. С. 62-65.
11. Семенов Н.Н. Избранные труды. Т. 1. Цепные реакции. Кн. 2.М.: Наука. 2004.
12. Семенов Н.Н. Избранные труды. Т.3. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Наука. 2005.
13. Кот А.А., Качество пара и отложение солей в пароперегревателях и а лопатках турбин // Электрические станции. 1950. 11. С. 178.
14. Липов Ю.М, Третьяков Ю.М, Котельные установки и парогенераторы. // Москва ; Ижевск : Регулярная и хаотическая динамика. 2006. С. 591.
15. Filimonova A., Chichirov A., Chichirova N. et al Organic substances in process waters of a thermal power plant with a combined cycle gas turbine plant and methods for their detection. Lecture notes in civil engineering. 2022:247-256.
16. Filimonova A.A., Chichirova N.D., Chichirov A.A. et al Physical and chemical methods of organic impurities control in the feed water of waste heat boilers of thermal power plants. Journal of physics: conference series. 2020. DOI: 10.1088/1742-6596/1565/1/012028.
17. Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Вафин Т.Ф и др. Техничко-экономическая оценка эффективности использования электромембранных технологий на отечественных ТЭС // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетика. 2012. 11-12. С. 14-26.
18. Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Филимонов А.Г и др. Повышение эффективности реагентной предварительной очистки воды на казанской ТЭЦ-3 // Проблемы энергетика. 2010. №11-12. С. 53-60.

Авторы публикации

Чичирова Наталия Дмитриевна – д-р хим. наук, профессор, заведующая кафедрой «Атомные и тепловые электрические станции», Казанский государственный энергетический университет.

Чичиров Андрей Александрович – д-р. хим. наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия и водородная энергетика», Казанский государственный энергетический университет.

Власова Алена Юрьевна – канд. техн. наук, доцент кафедры «Атомные и тепловые электрические станции», Казанский государственный энергетический университет.

Орлов Александр Андреевич – докторант PhD, Евразийский национальный университет

References

1. Vlasova AYu, Rakhmatullin SS, Okuneva LA. Greening and improving the efficiency of traditional power engineering in Poland on the example of the project of brown coal thermal power plant «TUROW». *Ecological safety in the technosphere space*. 2021, pp. 45-49.
2. Barochkin EV, Vinogradov VN, Barochkin AE. *Boiler plants and steam generators*. Proc. Allowance. FGBOU VO «Ivanovo State Power Engineering University named after V.I. Lenin». 2018. P. 339. ISBN 978-5-00062-308-4.
3. Barochkin AE, Zhukov VP, Shumilova MS. et al. Optimization of the structure and operation mode of complex heat and mass transfer systems with multicomponent heat carrier. *Bulletin of the Ivanovo State Power Engineering University*. 2020.pp. 55-63.
4. Isaev VL, Koryabkin AA, Konekov AM. *Influence of high-temperature corrosion of heat exchange surfaces in boiler furnaces*. Karaganda State Technical University. Technical science. 2019. S. 183-191 doi: 10.24411/2500-1000-2019-11780.
5. Naboko EP, Chernyshova TI. *On the issue of operation of heating surfaces of a steam generator*. Karaganda State Technical University. Topical issues of technical sciences. 2014. pp. 182-191.
6. Vlasov SM, Vlasova AY, Chichirova ND. et al. Research into bacterial contamination of the coolant of the chemical demineralization scheme at Kazan CHPP-1. *Thermal engineering*. 2022; 3 (69): 222-226.
7. Khodyrev BN, Fedoseev BS. Rationing of the content of organic substances in the steam-water path of power units operating at NKVR. *Elektricheskie stantsii*. 2003;8:16-19.
8. Khodyrev BN, Krichevstov AL, Sokolyuk AA. Investigation of the processes of oxidation of organic substances in the heat carrier of thermal power plants and nuclear power plants. *Teploenergetika*. 2010;7:11-16.
9. Khodyrev. BN, Korovin VA, Shcherbinina SD. et al. Problems of thermolysis of organic substances in the steam-water circuit of TPP. *Energetik*. 1998;7:23.
10. Martynova OI, Petrov AYu. Influence of water-chemical regimes on the behavior of organic compounds (acetates and formates) in the phase transition zone of steam turbines. *Teploenergetika*. 1977;12:62-65.
11. Semenov NN. Selected works. T.1. *Chain reactions*. Book.2.M.: Science. 2004.
12. Semenov NN. Selected works. T.3. *On some problems of chemical kinetics and reactivity*. M.: Science. 2005.
13. Kot A.A. Steam quality and salt deposition in superheaters and turbine blades. *Power stations*. 1950;11:178.
14. Lipov YuM., Tretyakov YuM. *Boiler installations and steam generators*. Moscow ; Izhevsk: Regular and chaotic dynamics. 2006. P. 591.
15. Filimonova AChichirov A, Chichirova N. et al Organic substances in process waters of a thermal power plant with a combined cycle gas turbine plant and methods for their detection. *Lecture notes in civil engineering*. 2022;247-256.
16. Filimonova AA, Chichirova ND, Chichirov AA. et al Physical and chemical methods of organic impurities control in the feed water of waste heat boilers of thermal power plants. *Journal of physics: conference series*. 2020. doi: 10.1088/1742-6596/1565/1/012028.
17. Chichirova ND, Chichirov AA, Vafin T.F. et al. Technical and economic assessment of the efficiency of using electromembrane technologies at domestic thermal power plants. *Energy problems*. 2012;11-12:14-26.
18. Chichirova ND, Chichirov AA, Filimonov AG. et al. Improving the efficiency of reagent pretreatment of water at Kazan CHPP-3. *Energy problems*. 2010;11-12:53-60.

Authors of the publication

Natalia D. Chichirova – Kazan State Power Engineering University.

Andrey A. Chichirov – Kazan State Power Engineering University.

Alyona Yu. Vlasova – Kazan State Power Engineering University.

Alexander A. Orlov – L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Republic of Kazakhstan.

Получено ***12.08.2022г***

Отредактировано ***20.08.2022г.***

Принято ***01.09.2022г.***