

低碱酸比煤灰在碳化硅质耐火板上的煅烧结渣特性

何金桥 陈冬林 鄢晓忠

(长沙理工大学 能源与动力工程学院 湖南 长沙 410004)

摘 要: 采用了扫描电镜、能谱分析仪、X 射线衍射等方法对高温煅烧下酸性煤灰在 SiC 质耐火板上煅烧渣样进行了测试, 并就渣样的形貌、渣样成分及与 SiC 质耐火板之间的高温煅烧结渣特性进行了分析。结果表明: 高温煅烧下, 低碱酸比煤灰的结渣难以破坏 SiC 质耐火板表层的 SiO_2 保护膜, 其在 SiC 质耐火板上灰渣的结晶度取决于煤灰本身受高温煅烧的影响。随着温度的升高, 煤灰的结晶度呈指数下降趋势, 特别是在接近始变形温度 1 450 °C 处, 结晶度降为 21.08%。因此, 高温煅烧下低碱酸比煤灰更加容易在 SiC 质耐火板上黏连结渣。

关键词: 高温煅烧; 碱酸比; 结渣; SiC

中图分类号: TQ533.3 **文献标志码:** A

Slagging characteristics of low alkali-aid ratio coal ash on carborundum-based refractory liner under high temperature calcination

HE Jin-qiao, CHEN Dong-lin, YAN Xiao-zhong

(Institute of Energy Source & Power Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: In order to study the thermodynamic activity of low alkali-aid ratio coal ash slagging on carborundum-based liner, the slag samples of the statics high-temperature slagging experiments were investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectrometer (EDS), X-ray diffraction (XRD), and the slagging samples' properties of morphology and the sintering characteristics between ash compositions and corundum-based refractory liner in different atmosphere were studied. The results show that the SiO_2 protective film of the surface of SiC-based refractory liner can keep good stability during slagging process of low alkali-aid ratio coal ash even in 1 400 °C. The crystallinity of this ash slag on SiC-based refractory liner depends on itself thermodynamics action, and shows negative power function relationship to decrease with the increase of calcining temperature. Especially in 1 450 °C near the beginning deformation temperature, the crystallinity of the coal ash slag reduces to 21.08%. So it is easier for low alkali-aid ratio ash to adhere with the surface of SiC-based refractory liner under high temperature calcinations.

Key words: high temperature calcinations; alkali-aid ratio; slag; SiC

我国燃煤锅炉用煤通常灰分高、热值和挥发分低。为提高煤的着火、稳燃和燃烬能力, 燃煤锅炉广泛采用了卫燃带技术, 但却出现了严重的结渣问题^[1-2]。煤燃烧过程中灰粒子在耐火材料上的结渣是威胁燃烧设备安全运行和降低热力装置经济效率的一个重要因素^[3-4]。多年来, 一直从煤灰的熔融特性、熔灰的黏性以及灰的化学组成诸多方面来描述煤灰的沉积特性, 提出了大量的结渣指数和黏污指数,

但实践表明, 这些指数都有其局限性。美国电力研究所 (EPRI) 对 130 台容量为 300 MW 及以上锅炉的调查表明^[5], 没有任何单一指数能够对其结渣和黏污性质作出准确的判断。

熔融煤灰在卫燃带耐火材料表面上的结渣过程是一个复杂的多相凝聚过程^[6-7], 并将尽可能使相互之间结合的自由能降到最小^[8-9], 这使得结渣过程中既有凝结成核的晶相, 又有无定形的非晶玻璃相存

在^[10-11]。环境温度的变化是导致煤灰在锅炉受热面和卫燃带上侵蚀结渣的主要原因。温度的变化一方面使得煤灰、卫燃带和受热面材料的热力学状态发生改变^[12-14],使得相互接触时的物理作用过程发生了较大的改变。如熔融状态的灰渣随着温度的升高,黏性系数减小,流动性增强,对耐火材料具有更好的扩散、渗透作用;但当温度超过煤灰流动温度后,由于扩散和渗透作用的加强,成核结晶则更为有利,碱性金属氧化物含量较高的煤灰更为有利;另一方面,温度的升高也提高了熔融煤灰与耐火材料成分的化学活性,加强了相互之间的扩散作用^[15],以满足化学反应则始终朝着结合能最小的方向进行。因此,通过硅钼棒高温马弗炉静态结渣实验来研究高温煅烧下煤灰在卫燃带耐火材料表面的结渣特性,对合理选用和设计锅炉卫燃带耐火材料、确保燃煤锅炉安全有效地运行具有重要的现实意义。

1 实验器材及方法

1.1 实验器材

为了在炉内直接进行煤灰在耐火材料上的静态结渣实验,将实验煤样先破碎至 13 mm 以下,放在浅盘内摊平(厚度不超过 25 mm)在干燥箱中 70 ~ 80 °C 的温度下干燥,以去除其外在水分。然后将去除了外在水分的煤样磨碎,再用不同筛孔的煤粉筛筛分,并将通过不同筛孔的煤粉盛于棕色玻璃瓶中放在干燥阴凉处保存备用。实验煤样中灰分矿物组成是影响结渣的主要原因之一,经灰化处理后,灰中矿物成分最终将转变为各种金属和非金属的氧化物。这些氧化物在高温煅烧下不仅相互之间,而且与耐火材料接触面之间都将产生复杂的物理化学反应而生成复合盐。为了分析酸性氧化物较高煤灰高温煅烧时的结渣特性,实验选取了碱酸比为 0.053 的煤灰进行实验,其组成见表 1。经角锥法测量,该煤样煤灰的熔融特性温度均在 1 470 °C 以上。

表 1 实验煤样的灰成分组成

Table 1 The ash composition of experimental coal samples %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	碱酸比	烧失量
61.35	28.32	1.92	0.36	0.36	0.71	1.77	0.053	5.210

实验选用 SiC、 α -Al₂O₃、Cr₂O₃ 粉末,再加少量 ZrSiO₄、CMC(羧甲基纤维素钠)和木质素,通过调节各组分含量,配置得到碳化硅质耐火材料,其组分质量含量为 240 目 SiC 40%、120 目 SiC 30%、 α -Al₂O₃ 微粉 15%、Cr₂O₃ 微粉 10%、ZrSiO₄ 微粉 5%、CMC

0.2%、木质素 3%(CMC 和木质素为加工耐火材料前添加,热处理后基本不存在)。

实验用耐火材料板(简称耐火板)是按上述比例将一定质量的各组分混合后,再用少量水湿润并混合均匀,然后在压片机上经 20 MPa 锻压成型为长×宽×厚分别为 40 mm×35 mm×6 mm 的板状物,为了能在 SiC 质耐火板表层生成 SiO₂ 保护膜,还需在 1 550 °C 下的氧化性气氛下烧结 5 h。

1.2 实验过程及要求

实验时,根据需要分别称取 200 目 0.2 g(同批次实验灰样质量差不超过 0.01 g)的灰样轻轻倒入碳化硅质耐火板上由胶皮圈围成的圆形区域内,并用细针轻轻拨动灰样,使之在圆形区域的耐火材料表面均匀分布后取走胶皮圈围,从而在耐火板上形成一个直径为 30 mm、表面平整的灰饼。最后将灰、板试样送入硅钼棒高温马弗炉泡沫陶瓷底面上,关好炉门后,并按选好的升温速率、终端煅烧温度、煅烧时间以及煅烧气氛设计好煅烧程序,启动程序开始加热、煅烧,得到煤灰在耐火板上的结渣渣样。实验结束后让炉子在封闭状态下自然冷却,待炉温冷却到室温时,开炉取样,称重记录数据并进行相应测试分析。

加热升温采用分段进行,升温速率一般为:0 ~ 300 °C 时为 5 °C/min; 300 ~ 800 °C 时为 8 °C/min; 800 °C 以上时为 3 °C/min。加热煅烧过程的空气气氛通过非密闭加热实现。

1.3 分析方法及仪器

经硅钼棒马弗炉的高温结渣和冷却后得到的灰、板结渣试样(简称为渣/板试样),最终通过 X 衍射线仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDAX)来分析不同结渣灰样中微观结构。

分析时,微观扫描采用日本电子公司的加速电压为 250 kV 的 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM),用于表面俯视渣样形貌,尤其是渣、板黏结边缘处的形貌;元素成分的分布分析采用美国 EDAX 公司的 EDAX-9100 型射线能谱仪(EDX);X 射线衍射仪为日本理学公司的 D/max2500 型 X 射线衍射仪测定,Cu 靶 Ka1 辐射源,管电流为 250 mA,管电压为 40 kV,扫描速度为 4(°)/min,步长为 0.02°,扫描范围(2 θ)为 10°~70°。

2 高温煅烧下渣、板的微观结构

图 1~3 为过 200 目筛孔、质量为 0.2 g 的实验煤灰在 SiC 质耐火板上分别经 1 250、1 350 °C 和 1 450 °C 的氧化性气氛中煅烧 20 h 后的冷却渣样的形貌和微观结构。该煤灰的始变形温度(DT)、软化

温度(ST) 和流动温度(FT) 均在 1 470 ℃ 以上, 故此 3 个渣样中最高的煅烧温度仍不足以使金竹山煤灰完全熔融。因此, 对 3 个渣样, 侵蚀温度的升高促进了煤灰的细化。这由图 1(a) 、图 2(a) 和图 3(a) 所示的不同侵蚀温度下的渣的形貌可以看出。煅烧温

度为 1 250 ℃ 的灰渣颗粒相多而分散, 其中充满了许多空隙; 煅烧温度为 1 350 ℃ 的灰渣颗粒相成分显著减少, 都被熔融的非晶态物质所包覆; 煅烧温度为 1 450 ℃ 的灰渣颗粒相成分则已经更加细化, 在非晶态物质中分布的更加均匀。

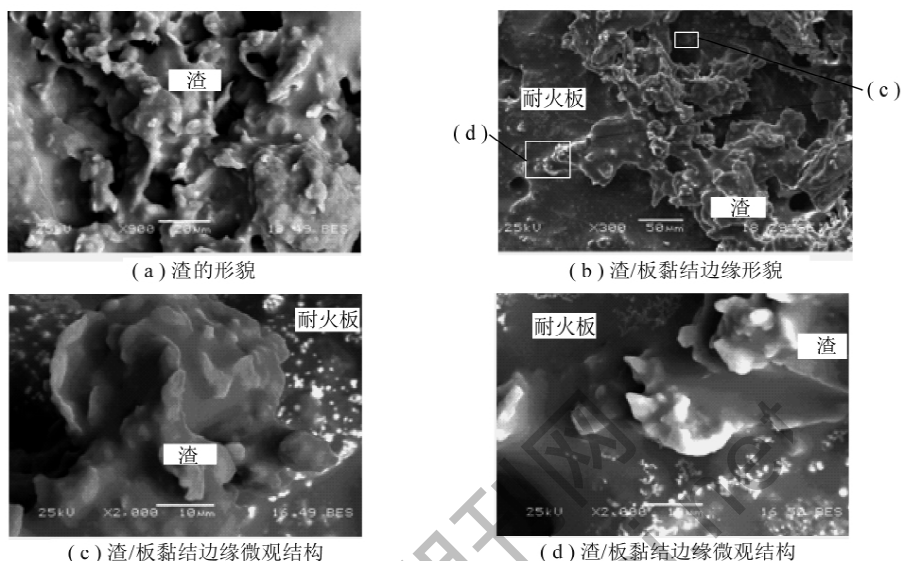


图 1 在 1 250 ℃ 煅烧 20 h 后渣/板形貌和结构

Fig. 1 After calcination 20 h residue/plate appearance and structure at 1 250 ℃

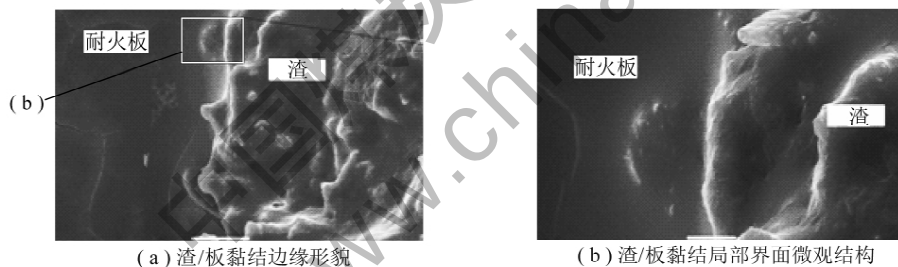


图 2 在 1 350 ℃ 煅烧 20 h 后渣/板形貌和结构

Fig. 2 After calcination 20 h residue/plate appearance and structure at 1 350 ℃

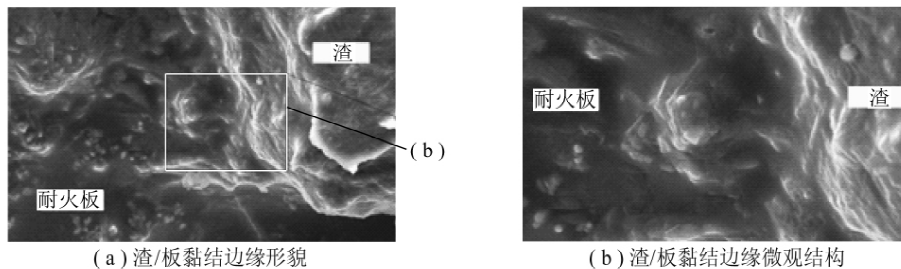


图 3 在 1 450 ℃ 煅烧 20 h 后渣/板形貌和结构

Fig. 3 After calcination 20 h residue/plate appearance and structure at 1 450 ℃

在渣/板的黏结边缘处, 随着煅烧温度的升高, 渣/板之间的黏结形貌也发生了显著的变化。图 1(c) 、(d) 所示的灰渣与耐火板黏结边缘处的灰渣虽然形貌上存在较大的差别, 但颗粒状结构都很突出, 熔融煤灰不足以将它们完全包覆。图 1(b) 所示渣/板黏结边缘局部则出现了空隙; 图 2(a) 、(b) 所示的

渣/板黏结边缘处的灰渣与耐火板已经充分接触, 由于非晶成分较多的局部界面处渣/板之间的分界面已经模糊; 图 3(a) 、(b) 所示的渣/板黏结边缘处的灰渣细化程度更高, 熔融的非晶成分的增加更加强了渣/板之间的黏结。由此可见, 酸性煤灰尽管自身熔融特性温度较高, 但在高温煅烧下, 晶粒容易细化, 在

同样的冷却条件下将形成更多的非晶玻璃态物质, 更容易造成灰渣在耐火板上的黏结结渣。

3 高温煅烧下灰渣物相的特性分析

XRD 衍射图谱中, 不同的结晶物相具有不同的 XRD 特征峰值(晶面间距和相对衍射强度), 对照物相的 PDF(粉末衍射文件, Powder Diffraction File) 卡片即可对 XRD 图谱进行定性分析, 从而确定其物相组成。此外, 通过 XRD 衍射图谱还能确定元素所处的化学状态, 能区别同分异构体, 是混合物还是固溶体。这对于检测灰渣结晶物相的组成及含量非常有效。图 4 为上述 3 个不同煅烧温度作用下的灰渣渣样 XRD 图谱。

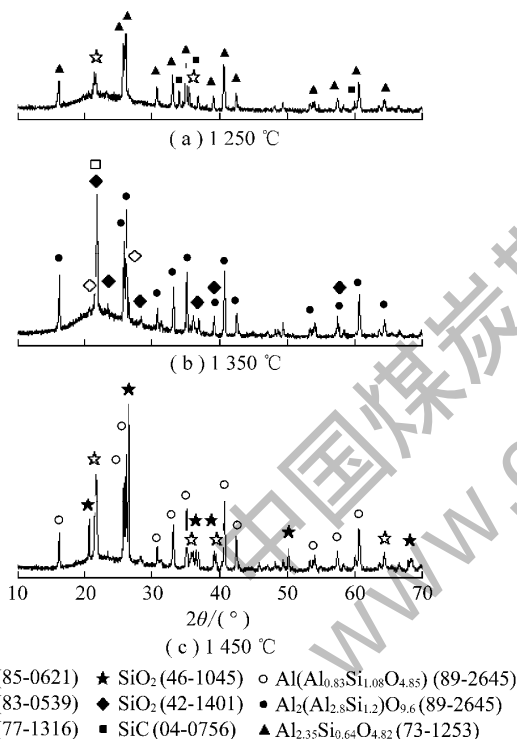


图 4 不同煅烧温度下煤灰渣样的 XRD 图谱

Fig. 4 The XRD patterns of coal ash at different calcination temperature

3.1 不同煅烧温度下灰渣结晶物相的转化

经物相检测, 煅烧前灰样中的主要结晶物相有 SiO_2 、莫来石($\text{Al}_2(\text{Al}_{2.8}\text{Si}_{1.2})\text{O}_{9.6}$)。在 SiC 质耐火板上经不同的温度煅烧后, 渣中的主要成分仍然是 SiO_2 和莫来石, 但晶相结构已经发生改变。图 4(c) 对应渣中有两种石英晶体结构, 分别是低温结晶相石英和方石英; 图 4(b) 对应的渣中, 除前述两种石英晶体外, 还增加了鳞石英; 图谱 4(a) 对应的渣中则只存在高温结晶相石英。由此可见, 高温煅烧下耐火板上的物相的转化主要体现在 SiO_2 的转化上。其转化过程的结晶物相含量关系如图 5 所示。此外, 1450 °C

下的煅烧灰渣中已经出现 SiC 晶相, 但含量很少。显然, 高温煅烧下, 以 SiO_2 晶相转化为主要物化过程的酸性煤灰的结渣难以破坏 SiC 质耐火板表层的 SiO_2 保护膜。

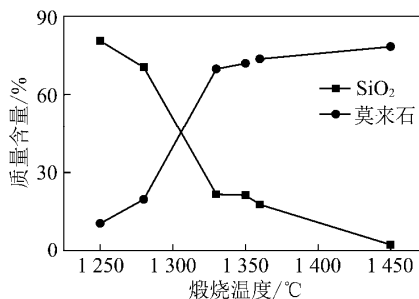


图 5 不同煅烧温度渣样的结晶物相含量

Fig. 5 Crystalline phase contents of slag at different calcination temperature

图 5 表明 SiC 质耐火板上的以 Si 、 Al 的等酸性氧化物为主成分的煤灰结渣时, 随着煅烧温度的升高, 莫来石和 SiO_2 的相对含量进行交替变化, 1450 °C 下的莫来石结构已经转化为 $\text{Al}_{4.95}\text{Si}_{1.05}\text{O}_{9.52}$, 其中 Al_2O_3 的含量略有增加, 这也意味着莫来石中的 SiO_2 在不断析出。但是, 随着煅烧温度的升高, 渣中 SiO_2 晶相并没有增加, 反而减少, 因此莫来石中析出 SiO_2 应已经转化为非晶玻璃体。这强化了渣/板之间的黏结, 尤其是靠近始变形温度一侧。

3.2 不同煅烧温度下灰渣结晶度分析

熔融液体冷却固化时, 原子达不到晶体所需要的有序程度而形成非晶体。物质的结晶度是指物质结晶部分的质量或体积对全体质量或体积的百分数。煤灰成分复杂, 煤燃烧过程中无论熔融煤灰与耐火材料是否发生化学反应, 冷却后的灰渣都是由多物相构成的混合物, 因此在一定的冷却速度下形成的灰渣不可能完全转化为晶相。一般而言, 渣样的结晶程度越高, 多晶相的灰渣晶间作用越明显, 越容易发生晶界分离, 灰渣内部之间的结合作用越弱^[3]。渣/板黏结处成分的扩散改变了耐火材料表面上的灰渣原有的物相组成, 其结晶度必然不同于煤燃烧后的冷却灰渣颗粒的结晶度。

图 6 为煤灰在 SiC 质耐火板上煅烧后渣样的结晶度。结果表明, 随着温度的升高, 煤灰的结晶度显著下降, 特别是在接近始变形温度 1450 °C 处, 结晶度降为 21.08%。

结晶物相转化分析已经表明, 酸性煤灰中过高含量的 SiO_2 有利于阻止高温煅烧对 SiC 质耐火板表层 SiO_2 保护膜的破坏。这有利于阻止保护膜两侧灰渣和耐火板成分的扩散, 耐火板上灰渣的结晶度取决于

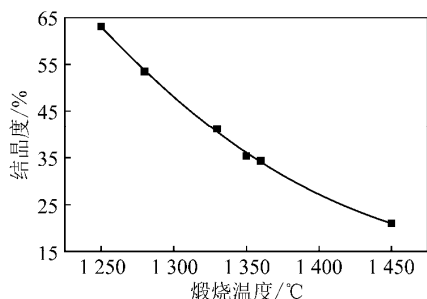


图6 温度对渣样结晶度的影响

Fig. 6 Effect of temperature on the crystallization of slag

煤灰本身受高温煅烧的影响。但是 SiO_2 保护膜自身亦通过高温煅烧形成非晶玻璃态来达到致密的目的,随着煅烧温度的升高,高温煅烧的加强将促使灰渣中的非晶成分与耐火板表层致密成分相互熔融,从而导致严重的结渣黏连。因此,高温煅烧下,酸性煤灰虽然对耐火板的破坏较小,但是更加容易黏连结渣。

4 结 论

(1) 高温煅烧下,以 SiO_2 晶相转化为主要物化过程的酸性煤灰的结渣难以破坏 SiC 质耐火板表层的 SiO_2 保护膜,有利于阻止保护膜两侧灰渣和耐火板成分的扩散。

(2) SiC 质耐火板上酸性灰渣的结晶度取决于煤灰本身受高温煅烧的影响。随着温度的升高,煤灰的结晶度显著下降,特别是在接近始变形温度 1450°C 处,结晶度已经降为 21.08%。

(3) 高温煅烧的加强将促使灰渣中的非晶成分与耐火板表层致密成分相互熔融,从而导致严重的结渣黏连。因此,高温煅烧下,酸性煤灰虽然对耐火板的破坏较小,但是更加容易黏连结渣。

参考文献:

- [1] 陈济榕,高 峰.大型亚临界无烟煤电站锅炉的开发设计[J].热能动力工程,1999,14(6):443-446.
Chen Jirong, Gao Feng. The design and development of a large sized anthracite fired subcritical pressure utility boiler with a tangential firing system[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 1999, 14(6): 443-446.
- [2] 陈冬林,刘 亮,郑楚光.可调卫燃带对燃煤锅炉热力特性的影响[J].华北电力大学学报,2002,29(2):54-58.
Chen Donglin, Liu Liang, Zheng Chuguang. Effect of movable heat-insulate layer on thermal performances of coal fired boiler[J]. Journal of North China Electric Power University, 2002, 29(2): 54-58.
- [3] 文孝强,徐志明,孙灵芳.基于 RBF 网络的燃煤锅炉结渣特性[J].煤炭学报,2010,35(S1):218-222.
Wen Xiaoliang, Xu Zhiming, Sun Lingfang. The slagging characteristics of coal-fired boilers based on RBF neural network[J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(S1): 218-222.
- [4] Steenari B M, Lindqvist O, Langer V. Ash sintering and deposit formation in PFBC[J]. Fuel, 1998, 77(5): 407-417.
- [5] Larry L. A mechanistic description of ash deposition during pulverized coal combustion: predictions compared with observations[J]. Fuel, 1993, 72(10): 1411-1418.
- [6] 周子民,马爱纯,李旺兴.氧化铝熟料窑窑皮厚度的数值研究[J].中南工业大学学报(自然科学版),2003,36(4):633-636.
Zhou Jiemin, Ma Aichun, Li Wangxing. Numerical study on the thickness of the clinker attached onto the alumina clinker rotary kiln refractories[J]. Journal of Central South University of Technology (Natural Science), 2003, 34(6): 633-636.
- [7] 戴达煌,周克崧,袁镇海,等.现代材料表面技术科学[M].北京:冶金工业出版社,2004.
Dai Dahuang, Zhou Kesong, Yuan Zhenhai, et al. Surface technic science on modern material[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004.
- [8] 胡世豪,梁金生,孙冬燕,等.表面自由能对陶瓷釉面易洁性的影响[J].硅酸盐学报,2008,36(9):1282-1287.
Hu Shihao, Liang Jinsheng, Sun Dongyan, et al. Effect of surface free energy on easy-to clean property of ceramic glaze[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(9): 1282-1287.
- [9] Tavana H, Simon F, Grundke K, et al. Interpretation of contact angle measurements on two different fluoropolymers for the determination of solid surface tension[J]. J. Colloid Interface Sci., 2005, 291(2): 497-506.
- [10] 何金桥,时章明,陈冬林,等.基于耐火材料的粉煤燃烧过程结渣特性[J].煤炭学报,2009,34(5):692-696.
He Jinqiao, Shi Zhangming, Chen Donglin, et al. Slagging characteristics on refractory materials during pulverized-coal combustion[J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(5): 692-696.
- [11] 何金桥,时章明,陈冬林,等.粉煤燃烧过程的熔融煤灰在刚玉上的结渣特性[J].过程工程学报,2008,8(4):756-760.
He Jinqiao, Shi Zhangming, Chen Donglin, et al. Slagging characteristics of molten ash on corundum during pulverized coal combustion[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(4): 756-760.
- [12] 姚多喜,支霞臣,郑宝山.煤中矿物质在燃烧过程中的演化特征[J].中国煤田地质,2003,15(2):10-11.
Yao Duoxi, Zhi Xiachen, Zheng Baoshan. Evolutionary features of minerals in coal during coal combustion[J]. Coal Geology of China, 2003, 15(2): 10-11.
- [13] Nigel V. Russel, Fraser Wigley, Jim Williamson. The roles of lime and iron oxide on the formation of ash and deposits in PF combustion[J]. Fuel, 2002, 81(5): 673-681.
- [14] Manara D, Grandjean A, Pinet O, et al. Sulfur behavior in silicate glasses and melts: implications for sulfate incorporation in nuclear waste glasses as a function of alkali cation and V_2O_5 content[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353(1): 12-27.
- [15] 何金桥,时章明,陈冬林,等.锅炉刚玉质卫燃带结渣特性实验研究[J].硅酸盐通报,2008,27(3):584-588.
He Jinqiao, Shi Zhangming, Chen Donglin, et al. Slagging characteristics on refractory materials during pulverized-coal combustion[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2008, 27(3): 584-588.