

**УСЛОВИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КЛЕЙКИХ
КОМПОНЕНТОВ В ЗОЛЕ ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ
КАНСКО-АЧИНСКОГО БАСЕЙНА**

И. К. ЛЕБЕДЕВ

(Представлена научным семинаром кафедры котлостроения
и котельных установок) *

Многие исследователи, приписывая главную роль в образовании связанных отложений на конвективных поверхностях нагрева клейкости летучей золы, объясняют эти свойства наличием пленок из окислов щелочных металлов либо на поверхностях нагрева, либо на поверхностях самих частиц. Такими пленками на поверхности золowych частиц при сжигании углей Канско-Ачинского бассейна могут быть расплавы эвтектических смесей $\text{CaS}-\text{CaSO}_4$. Ниже рассматриваются условия, при которых может происходить образование сульфидных расплавов на поверхности золowych частиц, вызывающих образование связанных соединений, и методы предотвращения этого нежелательного явления.

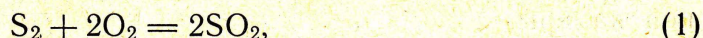
Экспериментальными исследованиями И. П. Ивановой и В. И. Бабий [1] было показано, что весь процесс выгорания частицы назаровского угля при различных температурах и в различных газовых средах состоит из явно выраженных четырех отдельных стадий. В первый момент частица, помещенная в газовую среду с высокой температурой, подвергается подсушке, после которой наступает возгонка и выжиг летучих горючих. Сам процесс начала горения летучих начинается при температурах, близких к температуре около 800°C , при этом в течение всего времени протекания этой второй стадии горения температура самой твердой частицы остается сравнительно невысокой и в заснятых кинокадрах выступает в виде темного ядра, окруженного светлым ореолом горящих летучих. После выжига летучих происходит дальнейший подогрев коксовой частицы до температуры ее воспламенения, а затем наступает стадия выжига кокса. В опытах Ивановой и Бабий температура, при которой протекает эта последняя, четвертая стадия горения, при содержании кислорода в газовой среде в 5%, что наиболее близко отвечает условиями выжига частицы в топочной камере, близка к температуре окружающей среды.

Проанализируем возможный ход превращений в минеральной части и наиболее вероятные реакции при этих превращениях. Ввиду того, что клейкие компоненты золы могут создаваться за счет возникновения эвтектических расплавов сульфатов и сульфидов кальция, наиболее интересными объектами для исследования будут продукты, содержащие кальций и серу.

* По первоначальным исследованиям.

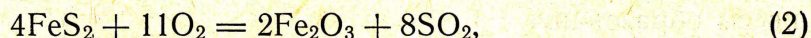
По мнению ВТИ, кальций в углях Канско-Ачинского бассейна в значительной своей части связан с угольным веществом в виде гуматов кальция. Что касается кальцита и сульфатов кальция, то их содержание, судя по выходу карбонатной уголекислоты и содержанию сульфатной серы в угле, является величиной незначительной.

При нагревании твердой топливной частицы до 1000°C (1273°K), что соответствует температуре протекания двух первых стадий выгорания (подогрев, возгонка и выжиг летучих), органическая сера будет испаряться и окисляться кислородом по реакции



при этом реакция до воспламенения летучих будет происходить вблизи или на поверхности частицы. а во время выжигания летучих, по всей вероятности, — в газовом объеме вне частицы.

Колчеданная сера будет окисляться по уравнению

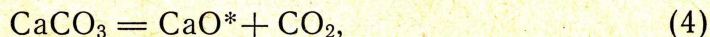


но в период выжигания летучих в силу того, что диффузии кислорода к твердой частице будет препятствовать факел от сгорания летучих, возможно протекание реакции по уравнению



в результате которой будет возникать сульфид железа, температура плавления которого в присутствии других сульфидов, а также окислов, в особенности FeO , может снижаться до 800°C [5].

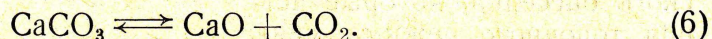
Кальцит будет диссоциировать по уравнению



при этом Катлер [3] полагает, что непосредственно после протекания реакции по уравнению (4) известь находится в неустойчивом структурном состоянии между состоянием исходного ромбоэдрического CaCO_3 и конечной хорошо кристаллизированной CaO кубической структуры. В этом промежуточном состоянии, которое с течением времени в конечное состояние переходит по уравнению



известь обладает высокой химической активностью и может снова вступать в реакцию с CO_2 с образованием карбонатов. По этой причине Катлер считает реакцию термического разложения карбонатов обратной реакцией и обозначает

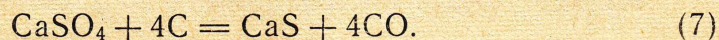


Но так как реакции окисления серы и термического разложения карбонатов в угольной частице идут одновременно, то выделившаяся в результате разложения карбонатов активная известь вступает в реакцию с более активными SO_2 или SO_3 с образованием, как показано Кетовым и Печковским, трех видов продуктов сульфуризации извести: CaSO_4 , CaSO_3 и CaS [3]. Таким образом, уже в течение первых двух стадий горения, которые протекают при температурах до 800°C (1037°K) возможно образование как CaSO_4 , так и CaS , а также сульфид железа с последующим переходом его в отложения в сульфид кальция.

О наличии реакции между известью и сернистым ангидридом в течение первых двух стадий горения свидетельствует тот факт, что при озолении углей Канско-Ачинского бассейна в муфельной печи при температуре 800°C (1037°K) большая часть серы (около 80%) остается в золовом остатке. При последующем прокаливании этой золы при раз-

личных температурах установлено, что до температур 1000—1200°C (1273—1473°K) содержание серы в золе остается постоянным, а затем происходит резкое уменьшение ее почти до нуля [4]. Сопоставление этих опытов с работой Хедвалля, Оберга и Виберга [5] показывает, что сера в зольном остатке главным образом представлена CaSO_4 , который при температурах выше 1000°C (12773°K) реагирует с окислами и силикатами с выделением SO_2 .

Температура топливной частицы в стадии выжига кокса определяется, как показали опыты Ивановой и Бабий [1], температурой топочной камеры. Здесь возможно наличие двух случаев: температура составляет величину ниже 1350°C (1623°K) (низкотемпературное горение) и выше 1350°C (1623°K) (высокотемпературное горение). При низкотемпературном горении, при температурах 1000—1200°C (1273—1473°K) при отсутствии кислорода у поверхности горячей частицы (диффузионный режим [6]) кроме сульфуризации извести будут происходить процессы образования различного вида силикатов, алюминатов и ферритов кальция, но реакции образования этих соединений будут протекать в твердой фазе, определяться диффузионными процессами, а следовательно, протекание их будет медленным. Весьма примечательным является то, что в низкотемпературных областях выжига кокса будут протекать реакции взаимодействия сульфата кальция с углеродом. П. П. Будников и А. М. Гинстлинг [7] на основании подробного термодинамического анализа системы $\text{CaSO}_4\text{—C}$, проведенного А. Д. Волковым [8], указывают, что в этой системе в пределах температур 800—1100°C (1073—1373°K) наиболее вероятным будет протекание реакции



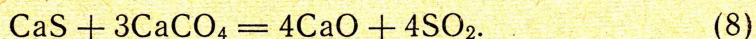
Таким образом, при низкотемпературном сжигании топлива в стадии выжига кокса может возникать значительно более высокое содержание CaS , чем за счет реакций прямой сульфуризации извести по Кетову и Печковскому, так как реакции образования CaSO_4 и реакции взаимодействия CaSO_4 с углеродом будут идти практически одновременно.

Ввиду того, что протекание всех рассмотренных выше реакций происходит во времени, то особенно значительное образование сульфидных расплавов может возникать при всяких нарушениях топочного режима, вызывающих растягивание факела и затяжку его в область конвективных поверхностей нагрева. Это совпадает с наблюдениями практиков при эксплуатации котельных установок на углях Канско-Ачинского бассейна, которые показывают, что при всяких случаях ухудшения топочного режима, связанных с нарушением смесеобразования, (уменьшением коэффициентов избытка воздуха в топочной камере и других нарушениях) резко возрастает интенсивность загрязнения поверхностей нагрева.

При высокотемпературном сжигании время выжига частиц значительно сокращается, что поведет к резкому уменьшению образующихся сульфидно-сульфатных эвтектик, и, следовательно, к уменьшению опасности загрязнения поверхностей нагрева. Поэтому в целях ликвидации возникших сульфидно-сульфатных пленок на поверхности золы частиц приобретает особое значение как средство борьбы с образованием отложений высокотемпературная обработка золы после выжига кокса.

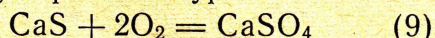
Из тех же термодинамических исследований [8], на которые делались ссылки выше, при высокотемпературной обработке золы после выжига органической части возможно протекание реакций взаимодей-

ствия между сульфидом и сульфатом кальция по следующему уравнению

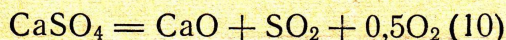


Но протекание этой реакции возможно только при температурах выше 1150°C (1423°K), так как при более низких температурах невозможно протекание этой реакции с образованием CaO и SO_2 , что видно из рис. 1. Из этого же рисунка видно, что даже при температурах $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ ($1373\text{--}1473^\circ\text{K}$) величина отрицательного термодинамического потенциала незначительна, поэтому в целях интенсификации этих реакций желательно поддержание более высоких температур газовой среды в топочной камере в зоне высокотемпературной обработки золы. Поддержание высоких температур желательно и по той причине, что выделившаяся свободная известь в реакции (8) нуждается в высокотемпературной обработке в целях ликвидации ее химической активности в отношении последующего взаимодействия с SO_2 в зоне расположения конвективных поверхностей нагрева. Такой процесс дезактивации извести при высоких температурах докт. техн. наук И. Я. Залкинд называет мертвым обжигом извести. Мы считаем, что температура, при которой должны происходить сжигание топлива и последующая обработка летучей золы углей Канско-Ачинского бассейна, должна быть не менее $1400\text{--}1450^\circ\text{C}$ ($1673\text{--}1723^\circ\text{K}$).

При таких высоких температурах могут протекать и другие химические реакции с участием сульфидов и сульфатов кальция. Так, при наличии высоких температур и избыточного кислорода возможно доокисление сульфидов до сульфатов по уравнению



с последующим термическим разложением сульфатов по уравнению



Поэтому в целях обеспечения протекания двух последних реакций при высокотемпературной обработке летучей золы необходимо обеспечить наиболее совершенное смесеобразование, обеспечивающее интенсивную диффузию кислорода к золовым частицам.

Обеспечение наилучшего смесеобразования требуется не только в стадии высокотемпературной обработки золы, но и в процессе выжига

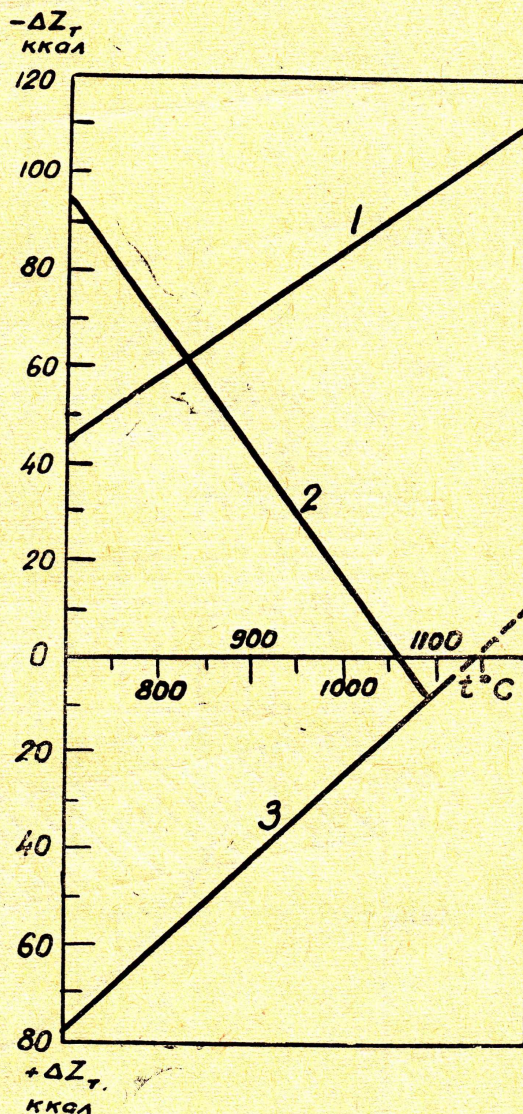


Рис. 1. Изменение термодинамического потенциала при протекании реакций в системе $\text{CaSO}_4\text{—C}$ по [8].

1 — реакция $\text{CaSO}_4 + 4\text{S} = \text{CaS} + 4\text{SO}$

2 — реакция $4\text{CaO} + 6\text{SO}_2 = 4\text{CaSO}_4 + \text{S}_2$

3 — реакция $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4 = 4\text{CaO} + 4\text{SO}_2$

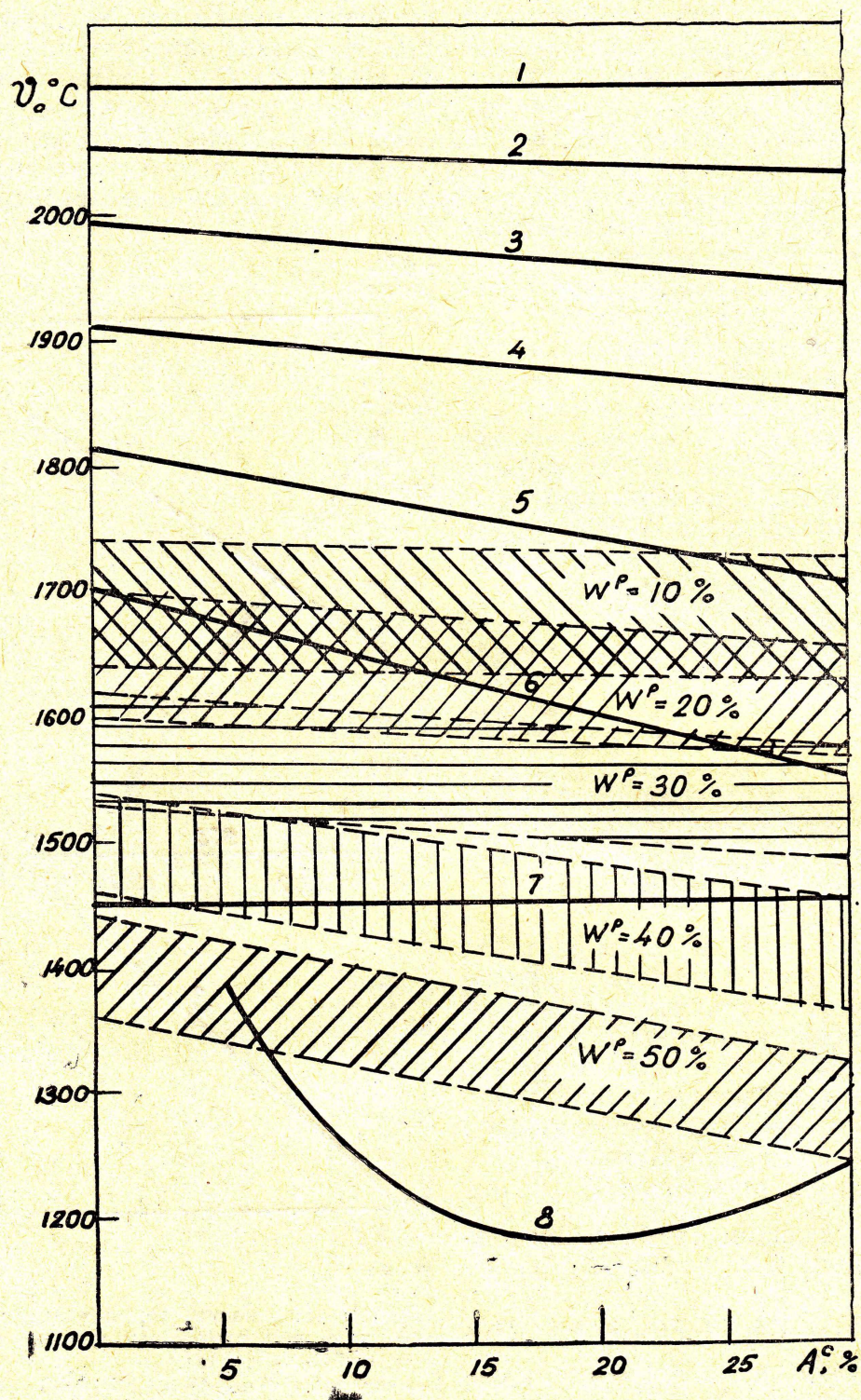


Рис. 2. Адиабатические температуры горения назаровского угля и зоны возможных температур в ядре факела при $\alpha=1,2$; $t_{сб}=400^\circ\text{C}$.
 1 — $W^P=0\%$; 2 — $W^P=10\%$; 3 — $W^P=20\%$;
 4 — $W^P=30\%$; 5 — $W^P=40\%$; 6 — $W^P=50\%$.
 7 — минимальная температура желательной обработки золы;
 8 — температура жидкоплавного состояния золы (t_3).

топливных частиц, потому что, как показали опыты Ивановой и Бабия [1], при высоких концентрациях кислорода в зоне горения происходит резкое сокращение всех стадий горения. Отсюда вытекает необходимость внимательного подхода к выбору и конструированию горелочных устройств при проектировании котлоагрегатов для сжигания углей Канско-Ачинского бассейна.

Э. П. Дик и А. И. Филимонов [10] для уменьшения образования связанных отложений предлагают обеспечивать температуру частицы при догорании не меньше t_3 . Для канско-ачинских углей эта температура, по их мнению, должна находиться в пределах 1220—1340°C, но, как было показано выше (что также подтверждается практикой), не является достаточной для предотвращения образования связанных отложений.

На рис. 2 показана величина адиабатической температуры горения ϑ_a (кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6) при различной влажности и зольности назаровского угля при $\alpha=1,2$ и температуре горячего воздуха 400°C. На этом же рисунке показана и температура желательного высокотемпературного сжигания и высокотемпературной обработки золы (кривая 7). Как видно, желательная температурная обработка золы лежит выше температуры жидкоплавного состояния золы назаровского угля (кривая 8). Это положение относится не только к назаровскому углю, а и к углям других месторождений Канско-Ачинского бассейна. Поэтому основным типом топок для сжигания углей Канско-Ачинского бассейна должны быть топki с жидким шлакоудалением. Следует иметь в виду и то положение, что температурные характеристики золы имеют резко переменную величину с изменением зольности [9]. Топки с сухим шлакоудалением при сжигании углей с такими переменными характеристиками подвергаются сильному шлакованию. Поэтому применение топок с жидким шлакоудалением является надежным средством борьбы и со шлакованием радиационных поверхностей нагрева.

Известно, что максимальная температура ядра горения в открытой пылеугольной топке составляет (0,8—0,85) ϑ_a [12]. На рисунке эти зоны возможных температур для различной влажности угля показаны заштрихованными полями. Как видно из рисунка, при влажности выше 40% в открытой топке трудно добиться рекомендуемого нами уровня высокотемпературного сжигания и высокотемпературной обработки золы даже в ядре горения. А так как в ядре горения завершается сгорание лишь незначительной части топлива, а большая часть топлива, в силу большой неравномерности температурного поля, сжигается при более низких температурах, трудно ожидать отсутствия связанных отложений в котлах с открытой топкой даже при жидком шлакоудалении. Поэтому открытые топки не могут быть рекомендованы для сжигания углей Канско-Ачинского бассейна.

Необходимость высокотемпературного сжигания и высокотемпературной обработки золы выдвигает особые требования как к способу подготовки топлива для сжигания, так и к конструкции топочной камеры.

Как видно из рис. 2, для обеспечения высокотемпературного сжигания следует применять разомкнутые схемы сушки, но, как показывает практика, возможно применение полуразомкнутых схем пылеприготовления с сушкой топлива дымовыми газами и со сбросом сушильного агента вне золы горения основного топлива [12].

При конструировании топочных устройств необходимо предусмотреть аэродинамические и тепловые условия создания высоких температур в зоне горения с равномерным температурным полем.

Этим условиям хорошо отвечают многокамерные топки, или топки с предтопками с полностью утепленными поверхностями в зоне горения и максимальной степенью завершенности сгорания в пределах этих предтопков.

Краткие выводы

1. При низкотемпературном сжигании углей Канско-Ачинского бассейна возможно образование в летучей золе сульфидно-сульфатных соединений кальция, придающих клеящие свойства золовым частицам. Это обстоятельство вызывает возникновение тяжелых загрязнений конвективных поверхностей нагрева связанными гребневидными отложениями летучей золы.

2. В целях ликвидации клеящих свойств золы надо производить высокотемпературное сжигание этих углей с последующей высокотемпературной обработкой летучей золы. Для создания необходимых условий, при которых зола теряет клеящие свойства, температуру как в зоне горения, так и в зоне высокотемпературной обработки золы необходимо поддерживать не ниже $1400\text{—}1450^{\circ}\text{C}$ ($1673\text{—}1723^{\circ}\text{K}$).

3. Основным типом топочных устройств котлов, предназначенных для сжигания углей Канско-Ачинского бассейна, должны быть топки с жидким шлакоудалением.

4. При проектировании топочных устройств необходимо большое внимание уделить выбору и конструированию как горелочных устройств, обеспечивающих лучшее смесеобразование и выжиг топлива на наикратчайшем пути факела, так и конфигурации топочной камеры, обеспечивающей высокотемпературное сжигание основной массы топлива и последующую высокотемпературную обработку летучей золы. С этой точки зрения открытые топки являются непригодными.

5. Системы пылеприготовления должны быть с разомкнутой схемой сушки. Возможно применение и полуразомкнутых схем пылеприготовления с сушкой топлива дымовыми газами со сбросом сушильного агента вне золы горения основного топлива. Последние схемы, по-видимому, могут быть рекомендованы для котлоагрегатов средней паропроизводительности.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Иванова и В. И. Бабий. «Теплоэнергетика», № 4, 1966.
2. Катлер. Сб. «Кинетика высокотемпературных процессов», Изд. «Металлургия», 1965.
3. А. А. Кетов, В. В. Печковский. «Журнал прикладной химии», том XXXI, вып. 12, 1958.
4. И. К. Лебедев, Н. В. Трикашный, Г. К. Прикалхин. Сб. «Материалы научно-технич. совещания по сжиганию канско-ачинских углей», Красноярское краевое НТОЭП, гор. Красноярск, 1967.
5. В. Эйтель. Физическая химия силикатов. Изинлит, М., 1962.
6. Г. Ф. Конорре. Топочные процессы. Госэнергоиздат, М.—Л., 1959.
7. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ. Госстройиздат, М., 1961.
8. А. Д. Волков. Труды Ленинградского технологического института, вып. 7, 1958.
9. И. К. Лебедев, Н. В. Трикашный, А. А. Торлопов. «Теплоэнергетика», № 10, 1966.
10. Э. П. Дик, А. И. Филимонова. «Теплоэнергетика», № 2, 1966.
11. С. Н. Миронов, В. Р. Котляр. «Теплоэнергетика», № 10, 1966.
12. В. Д. Зоричев, Н. В. Павлов. «Энергомашиностроение», № 10, 1967.