

**СВЯЗЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ НАЗАРОВСКОГО УГЛЯ
С ПРОЦЕССАМИ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗАННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**

Е. А. МОСИН, Г. Н. ЗАКОУРЦЕВ

(Представлена научным семинаром кафедры котлостроения
и котельных установок)

Необходимость выдерживать постоянные условия сжигания при исследований температурных превращений в золе назаровских бурых углей и влияния их на интенсивность и свойства связанных отложений, образующихся на конвективных поверхностях нагрева, поставила задачу создания экспериментальной стендовой установки с постоянными параметрами сжигания угольной пыли. Конструкция такой установки и некоторые результаты экспериментального сжигания пыли назаровского угля нами уже сообщались [1].

Все пробы отложений, полученные в результате экспериментальных сжиганий, были подвергнуты спектральному анализу на квантометре ДФС-10. Наиболее представительные из них были подвергнуты химическому анализу классическими методами силикатного анализа. По результатам химического и спектрального анализов, представленным на рис. 1—4, видно, что температура сжигания пыли и температурные условия в месте образования отложений (температуры газов и стенки) оказывают влияние и на химический состав отложений. Обращает на себя внимание идентичность поведения содержания CaO и SiO_2 зависимости от температуры сжигания. Оба эти элемента имеют максимальное содержание в отложениях при температуре 1250—1300°C. Однако, если для SiO_2 можно сказать, что в связанные отложения она переходит из мелких фракций уноса, а сыпучие отложения по тенденции изменения содержания кремнекислоты в них почти не отличаются от крупных фракций уноса, то из графика изменения содержания окиси кальция следует, что CaO переходит в связанные отложения как из крупных, так и из мелких фракций уноса. Из мелких фракций этот переход наблюдался до температур сжигания 1150°C, а из крупных фракций при более высоких температурах до 1250—1300°C. Аналогичным образом изменяется содержание окиси алюминия, однако максимум его приходится на температуру сжигания, равную 1200°C. (рис. 2).

Содержание окислов железа в связанных отложениях, полученных на экспериментальной установке, также значительно зависит от температуры сжигания угольной пыли. С повышением температуры сжигания содержание Fe_2O_3 понижается. В очень узких пределах колеблется содержание MgO , достигая максимума в 6—7% при температуре 1250—1300°C. Таким образом, эксперименты показали наличие интенсивной сепарации SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , MgO и Al_2O_3 в отложениях в интервале температур сжигания $t_{\text{сж}} = 1100—1300^\circ\text{C}$.

Кроме кремнекислоты мы не смогли установить ни у одного из рассмотренных соединений различий сепарации в связанные отложения из фракций различной крупности. Это явление можно объяснить исходя из структуры минеральной части назаровского угля. Кремнекислота входит в состав золы в виде кварца и глинистых минералов [2]. Дисперсность этих составляющих золы и их прочность значительно отличаются друг от друга, причем кварц входит преимущественно в грубодисперсные составляющие золы, а глинистые ми-

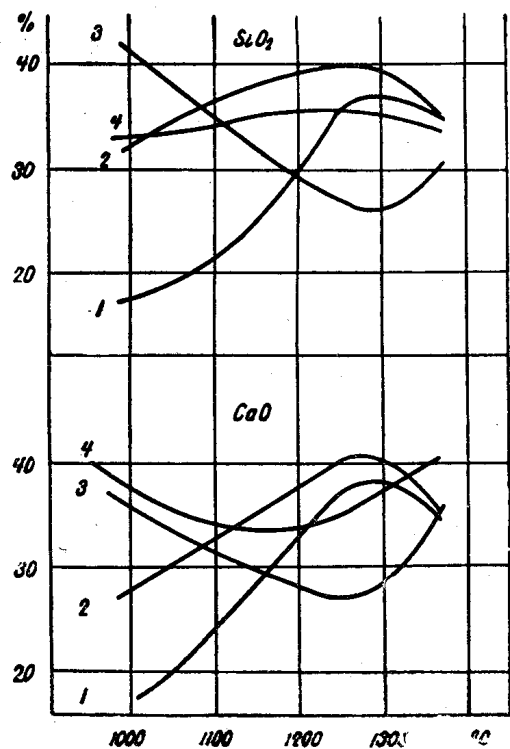


Рис. 1. Зависимость содержания SiO_2 и CaO от температуры сжигания
1 — связанные отложения, 2 — сыпучие отложения, 3 — тонкие фракции уноса, 4 — крупные фракции уноса

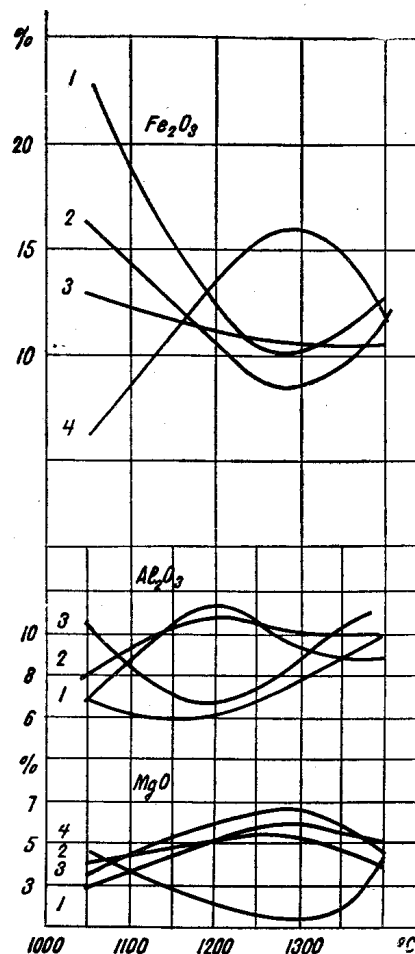


Рис. 2. Зависимость содержания MgO , Fe_2O_3 и Al_2O_3 от температуры сжигания (обозначения рис. 1)

нералы (иллит, каоцит, монтмориллонит) присутствуют в основном в мелкодисперсных фракциях, в то время как остальные окислы входят в состав мелкодисперсных фракций золы. (Исключением является железо, входящее в крупнозернистые фракции в виде пирита.

Работами Н. В. Кузнецова [5], К. Шеффа [6] и др. установлены некоторые закономерности процесса образования сыпучих отложений. Так же как и связанные, отложения этого типа начинают возникать благодаря соединению мелкодисперсной составляющей летучей золы на поверхности труб, причем под мелкодисперсными частицами летучей золы понимаются частицы размером менее 30 мк [5] или даже менее 20. [6]. Частицы таких размеров могут оседать на поверхности нагрева за счет сил напряжения, вызванных действием молекулярных сил или наведенных электростатических зарядов. Наличие последних на котельных поверхностях нагрева и в облаке летучей золы экспериментально показал Габлер [7]. На частицы размером больше 20—30 мк эти силы воздействуют значительно слабее, чем кинетическая энергия потока,

поэтому они при ударе о поверхность трубы отрывают от него уже осевшие частицы тонких фракций.

Однако, как известно из исследования процесса золотого износа труб [5], разрушающее действие летучих частиц золы зависит от угла наклона поверхности соударения по отношению к потоку. При угле наклона, близком к 90° , износ невелик. Наибольший износ получается при косом ударе под углом $30\text{--}45^\circ$. В первое время вблизи от лобовой образующей трубы крупные частицы золы ударяются под углом, близким к 90° , и слабо препятствуют нарастанию отложений. В последующем, по мере того, как отложения приобретают форму треугольной призмы, удары становятся косыми, разрушающее действие их усиливается и наступает динамическое равновесие. При неизменных условиях рост отло-

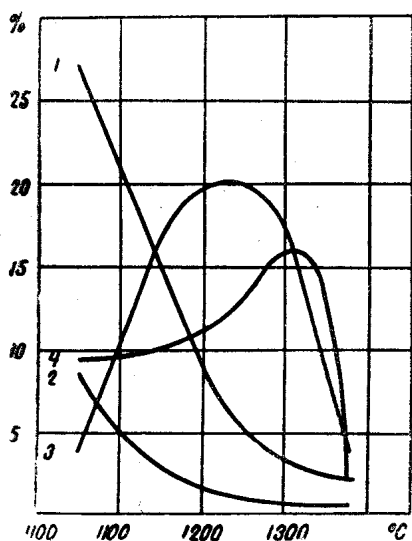


Рис. 3. Зависимость содержания SO_3 от температуры сжигания (обозначения рис. 1)

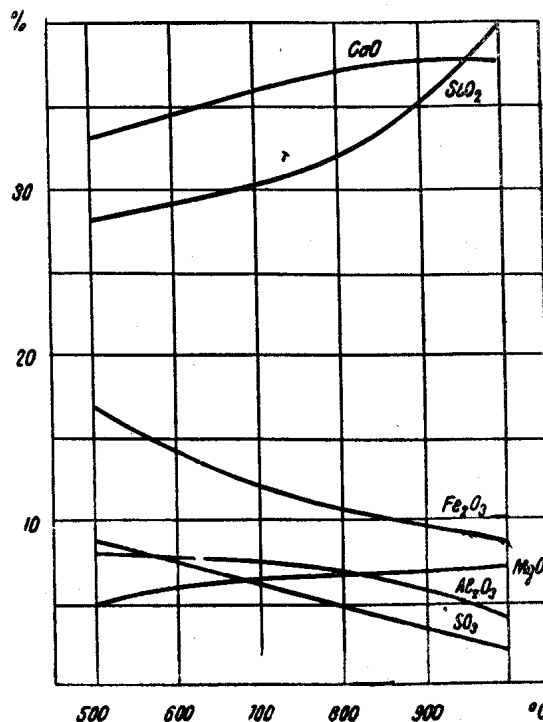


Рис. 4. Зависимость химического состава связанных отложений от температуры стенки зонда

жений практически прекращается. И если нет химического взаимодействия, состав отложений и их прочность не изменяются.

Тонкие фракции летучей золы назаровских углей содержат ряд элементов, образующих систему $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—MgO}$. При сжигании угля глинистые минералы разлагаются с образованием реакционно-способного аморфного кремнезема. Эта аморфизация кремнезема начинается уже при 600°C [8]. При $t=700^\circ\text{C}$ (в восстановленной атмосфере), или $t=800^\circ\text{C}$ в окислительной атмосфере аморфный кремнезем интенсивно соединяется с другими окислами, в первую очередь со щелочами и CaO , а в восстановительной среде и с FeO . Интенсивность взаимодействия пропорциональна величине контактирующей поверхности, времени взаимодействия и температуре в смеси.

С другой стороны, в золе назаровских углей имеется высвободившаяся в результате сгорания органической массы чрезвычайно активная тонкодисперсная окись кальция, входившая в состав гуминовых соединений угля. Взаимодействие CaO и SiO_2 , начинаясь с $t=600^\circ\text{C}$, приводит к образованию $\beta\text{—}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, причем скорость реакции возрастает в присутствии окислов железа [8]. MgO и Al_2O_3 взаимодейств-

вуют с SiO_2 при $t \geq 800^\circ\text{C}$, образуя Mg_2SiO_4 и муллит. При $t = 600^\circ\text{C}$ проходят и реакции CaO и Al_2O_3 , следствием которых является образование CaAl_2O_4 . В результате взаимодействия тройных систем возникают соединения типа анорита, акерманита, авгита.

Окислы железа катализируют образование соединений такого типа в интервале $600\text{--}800^\circ\text{C}$ [8]. При $t = 800^\circ\text{C}$ в восстановительной среде, появление которой в слое отложений неизбежно, если имеется некоторая неполнота сгорания топлива, образуются $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и твердый раствор CaO и MgO в FeO — кальциовюстит и магниевюстит. Чистый вюстит в этой системе образуется за счет разложения пирита и марказита, входящих в состав золы назаровского угля при $t = 800^\circ\text{C}$.

Вышеперечисленные взаимодействия, происходящие в условиях наиболее тонкодисперсного слоя отложений с большой поверхностью контакта реагирующих соединений и при температуре в слое $500\text{--}700^\circ\text{C}$, которая пока еще определяется температурой стенки трубы, могут привести к повышенной склонности золowych частиц к спеканию. Температура плавления таких окисных смесей находится в пределах $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ (например: $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ имеет $t_{\text{пл}} = 1000\text{--}1100^\circ\text{C}$), а температура спекания их $t_{\text{сп}} \sim 0,8t_{\text{пл}}$ [4], т. е. близка к температуре газов.

В результате спекания отдельных золowych частиц возникает слой связанных отложений. Однако одного этого процесса недостаточно для того, чтобы придать первичному слою отложений золы назаровского угля прочность, свойственную промышленным образцам. Структура и прочностные свойства отложений являются следствием реакций в твердой фазе и возникновения локальных образований жидкой фазы, которая обволакивает зерна летучей золы. Для появления жидкой фазы необходима в первую очередь восстановительная среда, которая образуется в слое отложения в результате неполного сгорания топлива и медленной диффузии окислителя через мелкодисперсный слой.

Источниками жидкой фазы могут быть образовавшиеся в слое отложений эвтектики $\text{CaSO}_4 + \text{CaS}$, $\text{FeS} + \text{FeO}$, условия возникновения которых были уже достаточно подробно рассмотрены [9] и вероятность возникновения которых в слое отложений значительно выше, чем в потоке. Благодаря весьма низкому коэффициенту поверхностного натяжения эти жидкие пленки обволакивают зерна летучей золы, цементируя их в прочный слой. С течением времени низшие окислы переходят в высшие, а сульфиды — в сульфаты, и так как молярный объем последних больше, чем сульфидов или чистых окислов, слой отложений еще более упрочняется (объем молекулы $\text{CaSO}_4 = 45,7 \text{ см}^3/\text{моль}$, а $\text{CaCO}_3 = 37,3 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $\text{CaO} = 16,3 \text{ см}^3/\text{моль}$) [10]. Одновременно протекает процесс коррозионного вращивания нижнего слоя отложений в окисный поверхностный слой трубы, что очень хорошо показано И. П. Эпиком и др [3].

Увеличение толщины слоя связанных отложений влечет за собой изменение температуры наружного слоя отложений и агрегатного состояния золowych частиц в них. Естественно, это изменяет и характер взаимодействия между золовой частицей пылегазового потока и слоем отложений. Наружный слой отложений становится более пластичным и смягчает удар золовой частицы. Крупная частица уже не может оторваться от поверхности и «вязнет», внедряясь в отложения.

Таким образом, вследствие разницы в химическом составе мелких и крупных фракций золы возникает и разница в химическом составе плотных натрубных и более рыхлых наружных слоев связанных отложений. Химические анализы промышленных рыхлых отложений пока-

зали увеличение концентрации кремнекислоты в них по сравнению с летучей золой и плотными отложениями [2].

Зависимость между содержанием SiO_2 в отложениях и температурой стенки (рис. 4), построенная по результатам наших экспериментов, показывает увеличение концентрации кремнекислоты при температурах поверхности нагрева, равных или близких к температуре дымовых газов в месте образования отложений.

Увеличение размеров частичек золы, задерживающихся на поверхности отложений, и, следовательно, размеров пор между ними резко уменьшает величину реагирующей поверхности и облегчает диффузию окислителя к золовым частицам, что повлечет за собой уменьшение содержания в отложениях низших окислов и сульфидов.

Следствием названных процессов является более рыхлая и менее прочная структура отложений.

Петрографический и рентгеноструктурный анализы показали различие между связанными золовыми отложениями и уносом, полученными при $t_{\text{жс}} \leq 1250^\circ\text{C}$ при сжигании пыли назаровского угля в экспериментальной установке. Если унос состоит в основном из окислов и ряда двойных соединений CaO , Fe_2O_3 , SiO_2 , CaSO_4 , MgFeO_4 , то в связанных отложениях значительное место занимают двойные и тройные соединения (белит, авгит, акерманит, ферриты кальция и магния, муллит, фаялит, ангидрит).

Содержание окислов кремния и железа невелико, а такие, как CaO , Al_2O_3 , в отложениях практически отсутствуют.

Таким образом, появление двух различных по внешнему виду и химическому составу типов отложений на лобовой стороне труб может быть объяснено как непрерывный процесс взаимодействия различных по величине фракций летучей золы с поверхностью нагрева при переменной температуре наружного слоя загрязнений. Для предотвращения такого явления необходимо бороться не только с процессами сульфатизации свободной окиси кальция, но и с выносом реакционно-способной аморфной кремнекислоты из топки. Это возможно лишь при протекании всех возможных реакций в минеральной части топлива, ведущей к связыванию активных CaO и SiO_2 , в объеме топочной камеры, а также при ограничении активности этих соединений за счет формирования их кристаллической структуры. Эксперименты на стендовой установке показали резкое уменьшение интенсивности образования отложений при температуре сжигания $t_{\text{сж}} \geq 1400^\circ\text{C}$. С увеличением температуры сжигания изменялся и качественный состав отложений. Петрографический и рентгеноструктурный анализы показали большое сходство сыпучих отложений и летучей золы (полученных при $t_{\text{сж}} = 1400^\circ\text{C}$). Отложения состоят из глобул стекловидного вещества, практически рентгеноаморфных, имеющих очень малое количество табличек CaSO_4 . CaO , SiO_2 , Al_2O_3 связаны в алюмосиликаты типа анорита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, белита $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, муллита и т. д. Повышение температуры сжигания привело к переносу большинства химических взаимодействий в топочную камеру и возникновению химически нейтральной летучей золы.

Выводы

1. Экспериментальное сжигание пыли назаровского угля в стендовой установке позволило выявить повышенную сепарацию аморфной SiO_2 из тонких фракций уноса в отложения. Химический состав отложений зависит не только от температуры газов в месте образования отложений, но и от температуры сжигания пыли и температуры поверхности загрязненной стенки.

2. Химические реакции в слое загрязнений и связанное с ними явление спекания золовых частиц формируют слой образовавшихся отложений. Развитие этих реакций, связанное с рекристаллизацией золовых частиц и появлением локальной жидкой фазы, упрочняет слой отложений, связывая его с окисной пленкой поверхности трубы.

3. С увеличением температуры поверхности загрязнений растут скорости химических взаимодействий, приводящие к появлению вязкого наружного слоя отложений и захвату им более крупных частиц. Этот процесс дает высокопористую рыхлую структуру отложений и повышенную по сравнению с первичным слоем диффузию окислителя, что уменьшает возможность образования сульфидов и низших окислов, но не исключает процесса сульфатизации золы.

4. С повышением температуры сжигания до $t_{сж} \sim 1400^\circ\text{C}$ сглаживается разница в химическом составе отложений и уноса, большинство химических реакций переносится в топочный объем. Получаемая в результате такого сжигания зола является химически нейтральной. Количество связанных отложений на конвективных поверхностях нагрева резко уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Закоурцев, Е. А. Мосин. Влияние температуры сжигания назаровского угля на интенсивность образования связанных отложений (настоящий сборник).

2. Материалы научно-технического совещания по сжиганию канско-ачинских углей. Красноярск, 1967.

3. Исследование процессов загрязнения и отложений золы при сжигании углей Канско-Ачинского бассейна. Технический отчет. Таллинский политехнический институт — ТКЗ. 1966.

4. П. П. Будников и А. М. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ. Стройиздат, 1965.

5. Н. В. Кузнецов. Рабочие процессы и вопросы усовершенствования конвективных поверхностей нагрева котельных агрегатов. ГЭИ, 1958.

6. К. Шефф. Паровые котлы и топки. Сб. Топки. Загрязнение поверхностей нагрева. БТИ. ОРГРЭС. 1958.

7. H. G a v l e r. ВВК, 1963, IX, Vd. 15, № 9.

8. И. Бараускайте, И. Бирмантас и др. Сб. трудов ВНИИ — Теплоизоляция. Вып. 2, Вильнюс, 1967.

9. И. П. Эпик. Влияние минеральной части сланцев на условия работы котлоагрегата. Таллин, 1961.

10. M. K r u e l, N. J u n g t e n. Chem. Ing. Technik, 9/10, 1967.