

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ НАЧАЛА ФОРМИРОВАНИЯ ШЛАКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ИХ ФАКЕЛЬНОМ СЖИГАНИИ

*В.Е. Гладкое, Ж.З. Афлятунов, В.В. Викторов*

Представлены результаты физико-химического анализа процессов взаимодействия и фазообразования в минеральной части углей, определяющих агрегатное состояние аэродинамического золowego потока, несущих дымовых газов с  $t \leq 1300$  °С. Показано, что температура несущих дымовых газов, при которой формируются шлаковые отложения и условия закрепления (налипания) золowych частиц, связана с температурным интервалом существования жидкой фазы, образующейся при взаимодействии сульфидного и силикатного расплавов.

Температура начала шлакования - основной экспериментально определяемый параметр, используемый для обеспечения бесшлаковочного режима при факельном сжигании углей. В практике за температуру начала шлакования принимают температуру несущих газов аэродинамического золowego потока, при которой на неохлаждаемом металлическом зонде формируются шлаковые отложения, валовый химический состав которых соответствует таковому для летучей золы и близок к составу золы исходного угля.

Основываясь на статистической обработке результатов систематического прогнозирования температуры начала шлакования ( $t_{ш}$ ) при факельном сжигании углей с кислым составом золы предложено эмпирическое уравнение [1]:

$$t_{ш} = 930 + 11 \frac{C_{\Sigma K}}{C_{\Sigma O}} (\pm 19 \text{ } ^\circ\text{C}), \quad (1)$$

где  $C_{\Sigma K} = \%Al_2O_3 + \%SiO_2 + \%TiO_2$ , а  $C_{\Sigma O} = \%CaO + \%Na_2O + \%K_2O + \%MgO$ . Суммарное содержание кислых ( $\Sigma K$ ) и основных ( $\Sigma O$ ) оксидов (мол.%) в валовом составе золы исходного угля, пересчитанного на бессульфатную массу и определяемого из равенства:

$$C_{\Sigma K} + C_{\Sigma O} + C_{Fe_2O_3} = 100\%. \quad (2)$$

Из (1) и (2) следует, что содержание  $Fe_2O_3$  в составе золы углей при аппроксимации экспериментальных результатов не учитывали. Такое положение авторы [1] объясняют амфотерностью оксидов железа ( $Fe_2O_3$  – кислый,  $FeO$  – основной), а их концентрационное соотношение, определяемое пирометрическим уровнем сжигания, коэффициентом избытка воздуха и исходным составом минеральной части, однозначно не установлено. Однако это не является основанием для исключения роли оксидов железа на температуру начала шлакования и условия формирования шлаковых отложений. Уравнение (1) с учетом (2) сводится к виду:

$$t_{ш} = 920 + \frac{11}{C_{\Sigma O}} (1 - C_{Fe_2O_3}). \quad (3)$$

Из соотношения (3) следует, что для золы углей, у которых содержание основных оксидов одинаковое, температура начала шлакования тем меньше, чем больше  $C_{Fe_2O_3}$ . Поскольку среднее содержание оксида железа в составе золы анализируемых в [1] углей составляет величину  $C_{Fe_2O_3} \sim 0,038$ , то её влиянием можно пренебречь и для аппроксимации принять уравнение

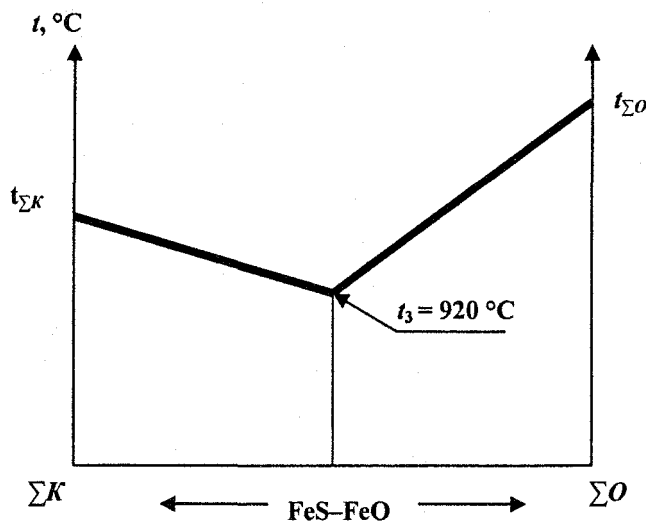
$$t_{ш} = 920 + \frac{10,7}{\Sigma O} (\pm 20 \text{ } ^\circ\text{C}), \quad (4)$$

описывающее экспериментальные результаты с такой же точностью, как и уравнения (1) и (3).

Для специалистов по факельному сжиганию энергетических углей в России и странах СНГ уравнение (1) является фундаментальным для прогнозирования  $t_{\text{ш}}$  и шлакующих свойств золы в целом. Однако до настоящего времени анализа физико-химического смысла зависимости  $t_{\text{ш}}$  от состава выражаемого через соотношение  $C_{\Sigma K}/C_{\Sigma O}$  и, в итоге, определяющего агрегатное состояние золовых частиц и условия их закрепления (налипания) в момент формирования отложений, не проводилось. В ряде работ неоднократно отмечено только то, что величина температуры начала шлакования, устанавливаемая в условиях факельного сжигания меньше (на 150-200 °С) температур, определяемых в лабораторных условиях по деформационным характеристикам образцов золы (плавкость по методу пирометрических конусов, спекаемость и др.) [1-3]. Такое несоответствие связано с тем, что температуры сравнения, определяемые по резким изменениям в ходе зависимостей «деформация - температура», регистрируемых при скоростях нагрева менее 0,3 °С/с, отвечают образованию в составе образцов равновесной жидкой фазы. Её появление и увеличение количества с ростом температуры связано с последовательностью плавления эвтектических составов, реализующихся в многокомпонентной системе из кислых и основных оксидов в валовом составе золы, пересчитанном на бессульфатную массу.

В реальных условиях факельного сжигания сульфидная и органическая сера является неотъемлемым компонентом в процессах взаимодействия железосодержащих минералов с силикатными. В [4] показано, что с увеличением скорости нагрева до 1,1-1,8 °С/с деформация образцов золы резко возрастает, и на кривых её зависимости от температуры появляются максимумы, связанные с расслоением образующегося расплава на две жидкие фазы: сульфидную (FeS-FeO) и силикатную. При этом скорость деформации образцов характеризуется наличием максимумов, температуры которых хорошо согласуются с температурой начала шлакования, определенной в промышленных условиях. В связи с этим считаем целесообразным провести сопоставление температурных интервалов устойчивости сульфидно-силикатного расплава с результатами систематических исследований температуры начала шлакования в [1].

Появление максимумов на зависимостях «скорость деформации - температура» связано с взаимодействием кислых и основных оксидов с расплавом эвтектического состава FeS-FeO, образующегося при  $t \geq 920$  °С. В процессах взаимодействия изменяется количество сульфидного расплава за счет его эвакуации из объема образцов и окисления FeS и FeO до оксидов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Начало эвакуации из золы кислого состава в интервале  $6 \leq C_{\Sigma K}/C_{\Sigma O} \leq 20$  наблюдали [4] при температурах, соответствующих максимуму скорости деформации по появлению пятна на



Псевдобинарная диаграмма, иллюстрирующая взаимодействие эвтектических составов

подложках и сильного приваривания к ним образцов. Полное расслоение расплава в составе образцов происходило при более высокой температуре, отвечающей началу расширения (вспучивания) образцов за счет выделения газов, образующихся при окислении FeS.

Зависимость скорости деформации от температуры для образцов золы основного состава ( $C_{\Sigma K}/C_{\Sigma O} \leq 6$ ) также характеризуется наличием максимума, но эвакуации сульфидного расплава (появление пятна на подложках) не наблюдали [4]. Вспучивание образцов с ростом температуры не происходило.

Различное dilatометрическое поведение образцов и их взаимодействие с подложкой связано с противоположным влиянием кислых и основных оксидов на устойчивость FeS и FeO в составе образующегося расплава в объеме образцов, которое можно описать с помощью квазибинарной диаграммы (см. рисунок). Растворение только кислых оксидов в составе расплава эвтектического состава (FeS-FeO) приводит к улучшению условий десульфации [5]. Мольная доля серы в расплаве уменьшается, а, следовательно, уменьшается концентрация FeS в его составе. Напротив, с увеличением содержания кислых оксидов устойчивость FeO в составе расплава увеличивается. Следовательно, температура ликвидуса расплава по мере растворения кислых оксидов и десульфации будет повышаться и стремиться к температуре  $t_{\Sigma K}$ , соответствующей температуре эвтектики, реализующейся в системе FeO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9].

При растворении только основных оксидов мольная доля серы в составе образующегося расплава хотя и возрастает, но мольная доля двухвалентного железа очень резко снижается [5], а, следовательно, уменьшается концентрация FeS и FeO. В связи с этим по мере растворения основных оксидов температура ликвидуса образующегося расплава будет возрастать более круто и стремиться к температуре плавления эвтектики  $t_{\Sigma O}$ , реализующейся в системе  $\Sigma O$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В процессе совместного растворения основные оксиды поставляют ионы кислорода, а кислые их потребляют. В таком представлении на диаграмме [ $\Sigma K/\Sigma O$ -(FeS-FeO)] температура ликвидуса образующегося расплава согласно [6] слабо зависит от природы химических элементов, а определяется только концентрацией ионов кислорода, вносимых основными оксидами при их растворении. Для такой системы связь между инвариантными точками и составом согласно теплового баланса для одного моля расплава можно определить из равенства [7]:

$$(Q_{\Sigma K, t_{\Sigma K}} - Q_{\Sigma K, t_3}) = (Q_{\Sigma O, t_{\Sigma O}} - Q_{\Sigma O, t_3}), \quad (5)$$

где  $Q$  - долевые теплосодержания кислых и основных оксидов в составе сульфидно-силикатного расплава при температурах плавления  $t_3$  (920 °C) - эвтектики FeS-FeO;  $t_{\Sigma K}$  - кислых и  $t_{\Sigma O}$  - основных оксидов. После подстановки в (5) долевых теплосодержаний, выраженных через теплоёмкость и концентрацию, и соответствующих преобразований получаем:

$$\frac{C_{\Sigma K}}{C_{\Sigma O}} = \frac{\int_{t_3}^{t_{\Sigma O}} C_{\rho, \Sigma O} dT}{\int_{t_3}^{t_{\Sigma K}} C_{\rho, \Sigma K} dT}. \quad (6)$$

Принимая независимость теплоемкости кислых и основных оксидов от температуры и учитывая, что  $C_{\rho, \Sigma K}/C_{\rho, \Sigma O} \sim 1$ , получим тождество;

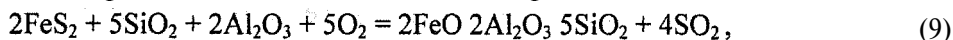
$$\frac{C_{\Sigma K}}{C_{\Sigma O}} = \frac{t_{\Sigma O} - t_3}{t_{\Sigma K} - t_3}, \quad (7)$$

решение которого относительно  $t_{\Sigma O}$  с учетом, что  $t_3 = 920$  °C, приводит к уравнению

$$t_{\Sigma O} = 920 + (t_K - 920) \frac{C_{\Sigma K}}{C_{\Sigma O}}, \quad (8)$$

описывающему зависимость температуры ликвидуса сульфидно-силикатного расплава от его химического состава.

Граничные значения параметров  $t_{\Sigma K}$  и  $C_{\Sigma K}$  зависят от микрохимического состава минеральной части исходного угля [8]. Величина параметра  $C_{\Sigma K}$  определяет количество кислых оксидов, растворяющихся в составе образующегося расплава при взаимодействии их с железосодержащими минералами. Железо в минеральной части углей входит в состав пирита  $\text{FeS}_2$  либо содержит  $\text{FeCO}_3$ . По данным микрохимического анализа углей [8] индивидуальных включений данных минералов, как правило, не наблюдается. В общем случае они входят в сростки (минеральные композиции) с алюмосиликатами. Это позволяет оценить максимальную величину  $C_{\Sigma K}$  по стехиометрическому соотношению для реакции взаимодействия в таких сростках:



из которого следует, что при образовании железистого кордиерита 1 моль  $\text{FeO}$  связывает 3,5 моль кислых оксидов и в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $C_{\Sigma K} \leq 3,14C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ , где  $C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  - содержание оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в составе золы угля. Если в исходном угле железосодержащие минералы находятся в сростках с чисто алюмосиликатными (каолинит  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), то максимальная величина параметра  $t_{\Sigma K}$  будет соответствовать эвтектической композиции с  $t_{\text{пл}} = 1088^\circ\text{C}$  в системе  $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  [9], реализующейся при нестехиометрическом развитии реакции (9) и полной десульфурации образующегося расплава. При наличии в минеральных композициях глин, насыщенных катионами  $\text{K}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Na}$ , а также в сростках железосодержащих минералов с полевым шпатом (альбит, апортит, ортоклаз) величина параметра уменьшается до минимального значения  $t_{\Sigma K} = 990^\circ\text{C}$ , отвечающего температуре плавления эвтектики в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{K}_2\text{O}$  [6, 9].

Считаем необходимым отметить, что предельные значения  $990^\circ\text{C} \leq t_{\Sigma K} \leq 1083^\circ\text{C}$ , соответствующие полной десульфурации расплава, не зависят от исходной природы железосодержащих минералов. В реальном процессе кратковременного взаимодействия органическая сера и минеральные компоненты в составе угля являются неотъемлемыми компонентами при образовании сульфидно-силикатного расплава даже при отсутствии пирита. В [4] показано, что при скоростях нагрева 1,1-1,8  $^\circ\text{C}/\text{с}$  образцов золы образование сульфидно-силикатного расплава при  $t \geq 920^\circ\text{C}$  и его расслоение на две жидкие фазы происходит вне зависимости от фазового состава железосодержащих минералов в исходном угле, а определяется валовым химическим составом золы с учетом сульфатной массы.

В таблице представлены результаты расчетов температуры ликвидуса оксидно-сульфидного расплава по уравнению (8) в сравнении с величиной температуры начала шлакования, определенной в реальных условиях факельного сжигания и рассчитанной по уравнению аппроксимации (1) [1]. Для расчетов по уравнению (8) параметр  $t_{\Sigma K}$  принимали как температуры плавления эвтектических композиций (см. таблицу), состав которых устанавливали по результатам анализа микрохимического состава образцов исходного угля и утвердившихся положений о фазовом составе их минеральной части и сопутствующей породы.

Сопоставление показывает, что  $t_n$  и  $t_m$ , определяемое экспериментально, различаются в среднем на 3-5  $^\circ\text{C}$ . Исключение наблюдается только для кызылкийского угля, которое объясняется следующим. Пирит в составе данного угля входит в минеральные композиции, в которых обнаруживается до 8-12 мол.% калия [8]. Взаимодействие в таких композициях приводит к одновременному присутствию в составе аэродинамического золowego потока двух жидких фаз: на основе  $\text{FeS}-\text{FeO}$  с  $t_n = 949^\circ\text{C}$  и на основе эвтектической композиции  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KFeSi}_3\text{O}_8$  с  $t_n = 1004^\circ\text{C}$ . Следовательно, реальная величина  $t_m$  должна находиться в пределах 949-1004  $^\circ\text{C}$ . С учетом этого среднее значение данного интервала  $t_n = 976^\circ\text{C}$  находится в хорошем согласии с  $t_m = 970^\circ\text{C}$ , определенной экспериментально.

Сопоставление величины температуры начала шлакования, установленной экспериментально [1], с температурой ликвидуса, рассчитанной по данным о валовом составе золы и микрохимического состава минеральных композиций в исходном угле

№	Месторождение угля	Химический состав, мол. %			$t_{ш}$ по уравнениям в тексте, °С	Расчет $t_{л}$ с учетом микрохимического состава углей по уравнению (8)			$t_{ш}$ , °С (эксп)
		$C_{\Sigma K}$	$C_{\Sigma O}$	$C_{\Sigma Fe_2O_3}$		$t_{\Sigma K}$ , °С	Эвтектика в системе	$t_{л}$ , °С	
1	Сибиргинский	87,01	10,62	2,83	1020	1088	FeO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	1038	1040
2	Анжуйский	87,85	9,47	2,48	1032	1088	FeO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	1058	1060
3	Ангренский	76,59	20,18	3,4	971	1050	CaO-FeO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	989	995
4	Черемховский	88,54	9,21	2,21	1036	1050	CaO-FeO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	1018	1020
5	Ирша-Борьдинский	58,26	38,68	3,2	946	1040	CaO-FeO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	951	950
6	Экибастузский	93,33	3,81	2,83	1201	1040	CaO-FeO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	1209	1205
7	Азейский	86,89	10,9	2,19	1018	1040	CaO-FeO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	992	995
8	Челябинский	85,32	9,98	4,71	1024	990	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -FeO-K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	1026	1030
9	Минусинский	77,7	17,19	5,12	980	990	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -FeO-K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	985	980
10	Приозёрный	85,14	11,26	3,62	1013	990	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -FeO-K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	990	990
11	Кызыл-кийский	77,22	16,49	6,33	981	990	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -FeO-K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	949/ 1004	970

В заключение считаем необходимым отметить, что для практических оценок температуры начала шлакования по химическому составу золы выбор уравнения не имеет принципиального значения, поскольку они все приводят к результатам, достаточным для организации бесшлакового режима при факельном сжигании. Однако для анализа шлакующих свойств углей в целом, агрегатного состояния золовых частиц в составе аэродинамического потока и условий их закрепления выбор вида функциональной зависимости является определяющим. Уравнение (8) при статистическом усреднении параметров  $t_{\Sigma K}$  и  $C_{\Sigma K}$  легко преобразуется в уравнение (3), что позволяет сделать следующее заключение о физико-химическом смысле температуры начала шлакования и её зависимости от валового химического состава угля.

По физико-химическому смыслу температура начала шлакования для углей с кислым составом золы соответствует температуре ликвидуса (устойчивости) сульфидно-силикатного расплава в составе формирующихся шлаковых отложений. Закрепление (налипание) частиц при формировании отложений с химическим составом золы, адекватным золе исходного угля, связано не с их агрегатным состоянием в целом, а с взаимодействием с сульфидно-силикатным расплавом, играющим роль «клея» в связи с его уникальными реологическими свойствами, отмеченными в [4]. Количество сульфидно-силикатного расплава в составе аэродинамического золового потока, необходимое для формирования отложений, по оценке среднего значения не превышает 7 мол. %.

Работа выполнена при поддержке гранта губернатора Челябинской области Ур. Чел. №104-03-96072.

#### Литература

1. Алехнович А.Н., Богомолова В.В. Температурные условия начала шлакования при сжигании углей с кислым составом золы // Теплоэнергетика. - 1988. - № 1. - С. 34-38.
2. Алехнович А.Н., Богомолова В.В., Гладков В.Е. Шлакование и отложения в газовом тракте котлов // В кн.: Развитие технологий подготовки и сжигания топлива на электростанциях. - М.: ВТИ, 1996. - С. 111-123.

3. Алехнович А.Н., Богомолов В.В., Гладков В.Е. Прогнозирование шлакующих и загрязняющих свойств углей // Электрические станции. - 1988. - № 4. - С. 2-6.
4. Афлятунов Ж.З., Гладков В.Е., Викторов В.В. Влияние скорости нагрева на деформацию образцов из золы углей // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». - 2005. - Вып. 6.-№6 (46). - С. 129-134.
5. Кожеуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков. - Свердловск, 1958. - 160 с.
6. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. - Киев: Наукова Думка, 1970. - 544 с.
7. Васильев М.В. К вопросу о положении эвтектической точки на диаграмме состояния бинарных систем // Известия вузов (цветная металлургия). - 1969. - № 6. - С. 90-95.
8. Афлятунов Ж.З., Гладков В.Е., Викторов В.В. Особенности микрохимического состава энергетических углей // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». - 2005. - Вып. 6. - № 6(46). - С. 135-138.
9. Минералы: Справочник.-М.: Наука, 1974.-Вып. 1-2.

*Поступила в редакцию 29 сентября 2006 г.*