

摘 要

长期以来,锅炉受热面沾污结渣问题一直是困扰燃煤锅炉且未能得到妥善解决的难题之一,这极大的威胁着锅炉的安全、经济运行及设备的可靠性。其中,煤灰的熔融和结渣特性是影响锅炉正常运行的主要原因。国内外众多学者进行了大量的研究,通过煤种的改变、配煤的不同以及煤灰中加入各种矿物等手段来揭示煤灰中成分对煤灰熔融和结渣特性的影响。由于我国煤炭种类繁多,煤中矿物质的成分和含量千变万化,给煤的结渣机理研究带来很多干扰因素,从中找出明确的规律不是一件易事。

本文在煤灰成分中选取了 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 等对沾污和结渣影响较大的五种主要成分,采用 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaCO_3 、 Na_2CO_3 等化学品进行配比来模拟煤灰,排除杂质的干扰。通过模拟灰样的组分和含量以及加热气氛、加热温度等因素的改变,用 XRD、SEM 等测试手段,结合渣样的熔点、抗剪切强度等加以分析,从另外一个角度探讨煤灰中成分对的高温结渣特性和内在机理。

关键词: 灰成分; 剪切强度; 熔点; 炉内气氛; 熔融; 结渣

ABSTRACT

For a long time, coal-fired boilers' fouling and slagging has been one of the problems that puzzled boilers which are not yet solved properly, and this problem endangers boiler's security, economical operation and equipment reliability. Ash's melting and slagging characteristics are the main factors that do harm to the function of boilers, which has been studied in many different ways by many researchers, such as changing the kind of coals, admixture of different coals and affiliating minerals in the ash of coal. Because there are so many kinds of coal in our country and every one kind of coal contains a great deal of minerals which bring out many interferences factors to the mechanism of slagging, research on this field is not very easy.

In fact, silicon dioxide, aluminum oxide, ferric oxide, calcium oxide and sodium oxide are the main components of coal ash that influence on fouling and slagging. In this paper, slagging characteristics and mechanism are studied from another point of view, with silicon dioxide, aluminum oxide, ferric oxide, calcium carbonate and sodium carbonate substituted for ash compositions to get rid of disturbance. Compositions and contents of factitious ash, ambience and temperature are manual controlled; XRD, SEM test methods and shear resistance of the slag specimen are employed.

Key word: ash composition; shear resistance; melt point; the ambience in th furnace; fusion; slagging.

第一章 绪 论

1.1 课题研究背景

我国的能源结构以火力发电为主, 2004 年底全国发电设备总装机容量已达 4.4 亿千瓦, 其中火电装机容量就超过了 73%。我国动力用煤多燃用低品位的劣质煤, 锅炉炉膛内受热面的沾污和结渣问题一直长期困扰着电力行业, 炉膛受热面的沾污和结渣会降低锅炉效率, 影响锅炉出力, 使得设备运行经济性降低, 而且会对设备造成损害, 严重时还会造成人身伤亡事故, 乃至影响电网的安全经济运行。例如, 1993 年北仑港发电厂 1 号机组锅炉发生特大炉膛爆炸事故, 伤 16 人, 重伤 8 人, 死亡 23 人, 机组停运 132 天, 少发电近 14 亿度, 直接经济损失 778 万元, 因该炉事故造成的供电紧张, 也使得一段时间内宁波和杭州地区的工农业生产受到了严重影响, 间接损失更为严重, 这正是国内因炉内结渣而引起的最为严重的事故之一。另外根据估计, 仅美国每年因锅炉受热面沾污结渣而带来的各种经济损失总和就高达 20—100 亿美元^[1], 因此国内外专家学者对此问题极为重视, 并进行了深入的研究, 现已获得了许多宝贵的成果。由于煤灰沾污结渣是一个极其复杂的物理化学过程, 涉及众多学科, 迄今为止对其形成机理还没有形成统一的认识; 煤的矿物组成及特性存在很大差别, 更增加了研究的难度。另外, 国内主要因受分析方法和研究手段的限制, 研究进展与国外相比还存在一定差距。因此加强沾污结渣机理的研究就显得很有必要, 这对于减轻或抑制煤灰沉积, 保障锅炉的安全运行, 降低成本, 节约能源, 提高热效率和经济效益, 以及保护环境都具有十分重要的现实意义。

1.2 锅炉沾污结渣的类型、危害及防治措施

结渣是在锅炉内烟气侧受热面出现的严重影响锅炉正常运行的故障现象, 主要由烟气中夹带的熔化或部分熔化的颗粒碰撞在炉墙、水冷壁或管子上被冷却凝固而形成。结渣主要以粘稠或熔融的沉淀物形式出现在辐射受热面上^[1], 如水冷壁、水排管、防渣管、过热器管排等。

沾污也称沾灰或积灰, 指的是温度低于灰熔点的灰粒在受热面上的沉积。沾污可分为高温灰沉积和低温灰沉积两种类型, 前者的形成温度处于灰粒的变形温度下的某一范围内, 这类沉积多发生在屏式过热器、对流过热器等对流受热面上; 后者则主要出现在温度低于酸露点的管壁表面上, 如低温省煤器和空气预热器, 它是由酸液与飞灰凝聚而成。

积灰、结渣过程非常复杂，它们往往不易分割，物理因素和化学因素交替相互作用，因此其类型也是千变万化，很难用同一模式加以判别，分类标准不一。根据积灰强度可分为松散性积灰和粘结性积灰两类，二者在生长特性和机械强度等方面都是存在很大差别的：按照主要气化物质和底层积灰特性的不同分为碱金属化合物型积灰、硅化物型积灰和钙化物型积灰三种类型；按灰渣粘聚的紧密程度由弱到强可将灰渣分为七种：（1）附着灰；（2）微粘聚渣；（3）弱粘聚渣；（4）粘聚渣；（5）强粘聚渣；（6）粘熔渣；（7）融熔渣^[2]。这些灰渣的特性是各不相同的。

沾污结渣的危害很大，轻则会弱化传热，导致锅炉热效率降低和 NO_x 排放量增加等；重则会导致机组降负荷运行或经常性非计划停炉，甚至发生其它更为严重的恶性事故。具体而言，主要表现在以下几个方面^[3]：

（1）降低炉内受热面的传热能力。灰污沉积在受热面后，由于其导热系数很低，因此热阻很大，相当于在烟气和受热面之间增加了一绝热层，一般污染数小时后水冷壁的传热能力会降低 30%~60%。因沾污造成排烟温度的升高会使锅炉效率降低 1%~2%，严重影响其运行的经济性。

（2）由于炉膛出口烟温升高，导致过热器汽温偏高，危害过热器，长期下去有可能出现爆管事故。

（3）引起高温腐蚀。在高温烟气作用下，粘结在水冷壁或高温过热器上的灰渣会与管壁发生复杂的化学反应，形成高温腐蚀，使管壁厚度由外向内逐渐减薄。如果燃煤含硫量大，或者设计、运行不当，腐蚀速度将更为加快，较短时间就需更换水冷壁管。

（4）在喷燃器出口处，可能会因结渣而影响煤粉气流的正常喷射，甚至喷口被焦渣堵塞。

（5）由于传热阻力的增加，可能会使锅炉无法维持满负荷运行，因此只得增加投煤量，引起炉膛出口烟温进一步升高，使得灰渣更易粘附于受热面上，从而形成恶性循环，并诱发一系列恶性锅炉事故，如过热器、省煤器管束堵灰、爆裂，空气预热器大量漏风，出渣系统堵死等。

（6）燃烧室上部大块渣掉落时，会砸坏水冷壁管和冷灰斗，有可能使冷灰斗出口发生堵塞，造成炉膛灭火、氢爆，甚至人身伤亡。

（7）在传热减弱情况下，为维持锅炉出力需消耗更多燃料，使引、送风机负荷增加，引起电耗增加。另外，由于通风设备的容量有限，加之结渣时易发生烟气通道阻塞，可能会造成引风量不足，燃烧不完全，一些可燃物被带到对流受热面，在烟道角落堆积起来继续燃烧，即发生所谓“烟道再燃烧”现象，其后果极具破坏性。

(8) 受热面结渣一旦失去控制, 就会对运行和生产构成严重威胁, 此时被迫降负荷运行甚至停炉检修, 统计表明, 由飞灰沉积造成的锅炉非正常停炉达10%以上。然而作为工业动力, 锅炉长期降负荷运行或停炉所造成的经济损失是相当巨大的, 一台500MW机组每停运一天所造成的损失就会超过10万美元。

总之, 炉膛的沾污结渣对锅炉运行的安全性、可靠性、经济性都有很大的影响, 并且随着锅炉容量的提高, 以及劣质煤种的大量使用, 锅炉沾污结渣的问题越来越突出, 为了进一步消除或减轻受热面结渣, 提高锅炉可用率, 节约能源, 加强受热面沾污结渣的研究是非常必要和迫切的, 具有很重要的现实意义。

由于炉内结渣是一个复杂的物理化学过程, 又是一个动力学过程。它涉及到锅炉原理、煤及灰渣化学、反应动力学、多相流体力学、传热传质学、燃烧理论与技术以及材料科学等诸多学科。结渣除了与煤质密切相关外, 还受锅炉结构、燃烧器形式及布置、炉内温度水平、气氛及动力工况等因素的影响, 因此制定防结渣措施就应当从这些方面着手^[4~11]。

(1) 控制稍高的炉膛出口过量空气系数 α 。一方面 α 增加后使炉膛出口温度降低, 可减轻过热器和再热器的积灰和结渣; 另一方面随着 α 的增加, 炉膛壁面处的烟温降低, 炉膛内的沉积速度降低, 使炉膛内的结渣趋势减少。

(2) 保证空气和燃料的良好混合, 避免在水冷壁附近形成还原性和半还原性气氛, 防止局部严重积灰、结渣。

(3) 对易结渣煤采用各种措施控制炉膛内的温度水平, 高温使受热面结渣呈指数规律上升。所以必须严格控制温度水平, 并保证炉膛温度场比较均匀。

(4) 因为随锅炉负荷的增加, 炉内温度呈上升趋势, 所以不要使锅炉过高的超负荷。

(5) 组织合理的炉内空气动力场。在煤粉炉中, 燃烧中心温度高达1400~1600℃, 灰分在该温度下, 大多处于熔化软化状态, 当撞击炉壁时, 易粘结在炉壁上形成渣块。尤其是在有卫燃带的炉膛内壁, 表面温度很高, 又很粗糙, 更容易挂焦, 成为结大焦的源地。因此必须保持燃烧中心温度和火焰的均匀度, 防止出现局部高温和气流的飞边或贴边。

(6) 应提高燃烧高温区域的一次风速以推迟煤粉着火, 使该区域的火焰高温区域相应推移, 可避免燃烧高温区域喷口附近结焦。

(7) 保证给粉机均匀下粉, 如果给粉机下粉不均匀, 会造成燃烧不稳定, 产生局部高温区, 易结渣。

(8) 合理、科学配煤。对于易结渣煤种和高灰分煤, 采用不同煤种搭配掺烧是解决结渣的有效方法, 但需要通过对混煤灰分组成的实验, 确定合理的掺混比例, 才能达到防止结渣的目的。

(9) 通过开展炉内结渣预报,合理控制吹灰。在锅炉运行中及时把初始沉积物去除掉,可以明显减轻结渣。吹灰周期要根据煤种的结渣特性及炉内的结渣情况合理控制,一方面要定期、全面,另一方面要减少不必要的蒸汽耗费及对炉管的侵蚀。

(10) 合理喷入添加剂。提高灰熔点的温度、使熔灰加速从玻璃状相变成结晶相、阻止各种成分灰相互作用,在渣内形成断裂层,阻止自然碎裂脱落的作用。

1.3 目前研究现状

由于炉膛内沾污结渣严重威胁着锅炉运行的安全性、经济性及设备的可靠性和可用率,在电力行业中具有普遍的危害性,因此国内外众多专家学者对其高度重视,做了大量深入细致的研究工作。在沾污结渣的预测评判以及形成过程和内在机理以及等方面取得了宝贵的成果。

沾污结渣是一个多因素综合作用的物理化学过程,和煤质特性、炉膛结构、燃烧器布置、炉内空气动力场、温度水平和热负荷以及运行工况等都密切相关,其中煤质特性即煤灰中的矿物组分在炉膛环境下发生复杂的物理化学变化是决定锅炉沾污结渣特性的内因。煤灰是由各种矿物质组成的混合物,在高温下变化过程较复杂,除各矿物组分熔融外,各组分之间还会发生反应生成新的矿物,且各矿物间也会发生共熔现象,结渣特性在很大程度上依赖于煤中矿物质在炉内高温热力环境中的行为。

结渣多是由煤中含铁矿物(特别是黄铁矿)炉内产物的选择性沉积引起的,黄铁矿在结渣过程中起控制作用^[12],结渣表现为高铁浓度特征^[13],特别是在许多结渣的初始沉积物中都发现了铁的富集现象;而沾污主要是由挥发性碱金属及其化合物的凝结形成的^[14],钠是形成沾污初始层的重要原因。研究表明,碱金属在形成沉积物过程中可能起着二个作用:一是助熔剂;二是增加了塑性过冷玻璃体对管壁的附着能力^[15]。碱金属中的 Na 不仅本身易挥发,凝结于受热面上形成沾污层,而且还可与其它元素形成低熔点化合物或共晶体,凝结性 Na 盐和低熔点硅酸钠是沾污结渣的重要物质。此外,还有学者通过对高钙劣质煤及混煤的研究后发现,Fe 和 Ca 对结渣的形成起协同作用机理的作用,当 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 摩尔比接近于 1 时,混煤的结渣趋势最强^[16]。

传统的沾污结渣评价方法主要包括灰熔点、灰粘度和灰成分指标。多年来人们一直认为结渣主要和煤灰从固相转变为液相的熔融性、流变特性(粘温特性)有关。主要的沾污结渣判别方法如下^[16~29]:

(1) 煤灰中 Fe_2O_3 含量;(2) 碱酸比;(3) 铁钙比;(4) 硅比;(5) 硅铝比;(6) 硫份结渣指数;(7) 结渣温度;(8) 初始变形温度;(9) 软化温度;

(10) 灰熔点结渣指数; (11) 煤灰软化温度结合煤低位发热量; (12) 熔点温差法; (13) 综合结渣指数 R ; (14) 灰渣电阻突变温度; (15) 灰渣的粘度范围; (16) 粘度型结渣指数; (17) 粘温特性面积; (18) 煤粉燃烧形态观察法; (19) 重力分离法 (重力筛分法); (20) 渣型对比法; (21) 磁力分析法; (22) 高温物相平衡法; (23) 煤灰烧结强度; (24) 三元相图判别法; (25) 煤灰烧结温度; (26) 模糊判别法; (27) 灰沉积判别法; (28) 灰沉积物的表观物理特性; (29) 釉质表面张力判别法等。

为了研究煤灰中成分对熔融和结渣特性的影响, 众多学者还采用了多种研究手段如: 研究煤灰中主要矿物质成分在高温下自身或相互间的物理化学变化; 研究反应气氛或加热温度改变后对熔融结渣特性的影响; 通过在特定煤灰中加入一种或多种矿物、变换多种煤种以及混煤配煤等方法改变煤灰中成分和含量来考察其熔融和结渣特性的改变。

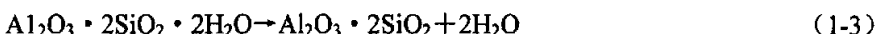
他们的研究成果, 很大程度上促进了煤质特性在防止锅炉结渣方面的应用。但由于煤灰中成分复杂, 含量变化范围很大, 各成分和杂质间相互作用错综复杂, 如果仅局限于一种或多种煤灰, 那么结渣机理和结渣特性的研究将会受到多种因素的干扰。

1.4 本文主要研究内容和意义

目前, 众多研究发现, 煤中矿物质主要有石英 (SiO_2)、白云石 ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)、方解石 (CaCO_3)、黄铁矿 (FeS_2) 以及如高岭石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 的粘土矿等。实验表明^[30], 煤中矿物成分在 800°C 左右高温灰化时主要发生的化学反应有:



高岭石失水转变成成为偏高岭石:



等反应, 而矿物间的反应几乎没有, 当温度高于 900°C 后偏高岭石还会分解为无定形的 Al_2O_3 和 SiO_2 ^[31]。同时, 众多结渣机理试验所用的高温灰化煤灰中, Fe 元素以 Fe_2O_3 形式存在, 转化过程为: 黄铁矿 (FeS_2) \rightarrow 磁黄铁矿 (Fe_{1-x}S , 其中 $x=0\sim 0.2$) \rightarrow 磁铁矿 (Fe_3O_4) \rightarrow 赤铁矿 (Fe_2O_3)^[32]。由于研究目的是得到煤中矿物质在高温下 (大于 1000°C) 的熔融和结渣特性, 因此众多结渣机理研究用到的多是在此高温之前 800°C 左右灰化的煤灰。

我们所用的高温灰化煤灰, 其组分大多都是呈氧化态存在。众多学者的研究手段也多采用在煤灰中加入对应的矿物或氧化物来改变煤灰的组分^{[30, 32, 35, 46, 53~}

^{57]}并在此基础上进行研究。而不同煤种的煤灰中矿物质组成和含量千变万化,在高温下变化过程纷繁复杂,研究工作还经常受到其它杂质的干扰。因此,我们把这里作为切入点,用氧化物替代煤灰成分组成模拟灰样在高温下加热,进行熔融和结渣特性及机理的研究尝试。

一般来说,煤灰中的化学成分主要有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 TiO_2 等。其中,影响煤灰结渣特性最主要的化学成分是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 等,因此我们选择 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaCO_3 、 Na_2CO_3 等来替代煤灰中相应的化学成分组成模拟灰样。 CaCO_3 、 Na_2CO_3 平时性质稳定,在加热后极易自身分解或与其它物质反应释放出 CO_2 ,故用来代替 CaO 和 Na_2O 。

由于模拟灰样的成分、含量均可人为控制,这样就可以排除杂质的干扰。通过改变模拟灰的成分、含量、加热温度、加热气氛等因素,研究模拟灰的熔点、生成物相等特性的变化,找出熔融和结渣的规律。此外,煤灰在受热面上形成沾污后会被高温烧结,形成有较高机械强度的密实积灰层,温度越高,烧结时间越长,灰渣的强度就越高,通过吹灰等手段也越难清除。我们在不同的条件下加热模拟灰样,通过其渣样抗剪切强度的变化来找出结渣难易的规律。通过以上各种手段综合研究结渣的内在机理,从而达到预测煤粉结渣性能的目的,最终对结渣的预防和清除提出行之有效的方法。

第二章 煤中矿物质及其结渣特性研究

2.1 煤中矿物质

煤作为一种固体化石燃料,由植物残骸经过漫长地质年代演变而成,是由有机物(高分子化合物)和无机矿物质组成的复杂混合物。煤的形成经历了两个主要阶段^[1]:第一阶段是泥炭化阶段,即植物死亡后在地表沼泽、湖泊条件下遭受生物化学作用而形成泥炭的过程;第二阶段是成煤阶段,即泥炭逐渐变成褐煤,褐煤再转变成烟煤和无烟煤的过程。在上述两个阶段中都不断有无机矿物杂质和微量元素进入泥炭和煤层。

2.1.1 矿物质的分类

煤中矿物质是指存在于煤中的所有无机非煤物质和那些存在于煤有机化合物中的无机元素。矿物质的分类方法很多,通常按来源,煤中无机矿物可分为3类:原生矿物、次生矿物(包括同生矿物和后生矿物)和外来矿物。原生矿物主要来源于形成煤的植物生长过程,基本上以分子状态均匀分布于煤中;次生矿物是指在成煤过程第一阶段形成的有机质与无机质的混合物和矿物质,包括在泥炭沼泽中由物理化学反应从溶液中沉淀出的矿物质,以及由水和风带到泥炭沼泽中的矿物质,所以又统称为同生作用形成的矿物质;另一种次生矿物是指在成煤过程的第二阶段,当煤固化之后,由地下水溶液带到裂隙、劈理或空洞中所沉积的矿物质,或者由原生矿物转变而来的矿物杂质,统称为后生作用形成的矿物杂质。而外来矿物一般是在采煤过程中混入的顶底板岩石或夹矸。外来矿物在煤中以聚生体和单一矿物粒子存在。聚生体包括矿物聚生体和煤与矿物质聚生体两种。近年来,国外运用先进设备如计算机控制扫描电子显微镜(CCSEM),从与煤中炭晶格结合关系的角度,将煤中矿物分为内在矿物和外在矿物。内在矿物是指包裹于炭晶格内的离散矿物粒子,而外在矿物则是指煤中与炭晶格几乎没有或很少有联系的矿物粒子。

2.1.2 研究矿物的手段^[33]

矿物学分析方法,最早是在光学显微镜下用岩石薄片法来鉴定煤中不同的矿物种类。近年来,扫描电镜法的应用扩大了对煤中亚微矿物的鉴定范围。国外用电子探针配合扫描电镜成功地研究了矿物杂质在不同煤层中的分布,用备有 X-

射线能散分析的电子显微镜来鉴定煤中不同矿物杂质种类,以及用扫描电镜研究块煤和煤粉光片中矿物杂质颗粒的分布,都取得了成功。此外,X射线衍射分析法、差热分析法(DTA)、热重分析法(TGA)以及微分热重分析法(DTGA)等均已广泛用于煤中矿物质的研究,因而对煤中矿物质的研究得到了深入和加强,从而有利于认识和了解沾污结渣机理。

煤中某些如粘土类的矿物质,常呈细分散状广泛分布于煤的基质中,且有时颗粒很细,很难从煤中直接分离,加上煤中有机质的干扰,常给煤中矿物杂质的直接研究带来了很大的困难。

通常用高温灼烧法除去煤中有机质,以排除其对矿相分析的干扰。然而当煤在马弗炉中燃烧时,某些矿物杂质含有结合水,多发生脱水、崩解而转化为氧化物;另一些矿物杂质则可能产生挥发性气体,如在氧气充足的条件下燃烧时,黄铁矿中硫会变为二氧化硫逸出,少量二氧化硫和钙结合成硫酸钙,铁则转变为 Fe_2O_3 存在于灰内。此外,煤有机组分中的一些无机元素(如硅、钙)亦会变为氧化物转入煤灰中,如方解石在高温灰化时分解为氧化钙和二氧化碳,为了使煤中矿物杂质的受热变化减至最小限度,60年代以来,出现了不超过 150°C 的低温氧等离子体灰化技术,解决了这个难题,由于灰化温度低,分离出来的矿物质基本保持原型,为直接和准确研究煤中矿物质提供了新手段。

低温氧等离子体灰化的原理是^[34],低压氧气在高频电场作用下,放电产生具有强氧化性的氧等离子体,等离子体具有很强的化合能力,能在较低的温度下氧化分解煤中的有机物,同时基本保留了煤中矿物质的原始状态。低温灰化的剩余物就是由矿物质组成的低温灰。

经低温氧化后的煤中矿物除了石膏变为烧石膏(失去一个水分子)之外,其它矿物如高岭石、蒙脱石、黄铁矿、菱铁矿等变化很小或根本不变化,而且干扰矿物质衍射峰的煤中有机质X-射线衍射效应被排除了。

2.1.3 矿物质的组成

煤中现已辨明的矿物质已超过125种,其中至少有100种为次要矿物或痕量矿物。煤中最主要的矿物是粘土矿物、硫化物、硫酸盐、碳酸盐及石英^[35, 36]。

(1) 粘土矿物是煤中最主要的矿物质,其平均含量约占与煤共生的矿物质总量的60%—80%,常见的有高岭石、伊利石和蒙脱石。高岭石是煤中最主要的粘土矿物,明显高于其它粘土矿物。与高岭石相似,伊利石也出现在大部分煤中。煤灰成分中的 K_2O 主要来自伊利石。该矿物结晶度一般较差。蒙脱石在研究煤样中很少出现。

(2) 氧化物和氢氧化物

氧化物中最常见的为石英,其分布很广,但含量一般不超过 30%,石英主要是长石和云母风化的结果,而其他的氧化物和氢氧化物,诸如赤铁矿、褐铁矿、针状铁矿和云母状针铁矿都含量很少。

(3) 碳酸盐矿物

碳酸盐矿物在煤化作用的第一阶段和第二阶段都可形成。作为同生类型出现的主要是菱铁矿和白云石,方解石和铁白云石在煤化作用的第二阶段更为常见,并沉积在裂隙中。方解石是煤中最常见的碳酸盐矿物,它有时可作为煤中矿物质的主要组成部分。白云石 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 、铁白云石 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{FeCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 和菱铁矿 FeCO_3 常与方解石共生。

(4) 硫化物和硫酸盐矿物

煤中最常出现的硫化物是黄铁矿、白铁矿和胶黄铁矿;大多数煤层还含有少量的闪锌矿、方铅矿和黄铜矿。

石膏是煤中常见的硫酸盐矿物。主要存在于富含方解石的煤样中。煤中黄铁矿氧化后形成硫酸并与方解石反应也是形成石膏的一种机理。石膏含量一般较小,常作为次生充填矿物充填在煤的裂隙之中。

(5) 其它类

主要有磷酸盐(磷灰石)、重矿物(皓石常见,金红石、电气石、石榴石和黑云母罕见)和盐类矿物。

表 2-1 为煤中常见的与沾污结渣有关的主要的矿物质。

对从煤中分离出来的矿物质的研究,X 射线衍射法是鉴定其物相常用和有效的方法。研究证明煤中矿物质组成各异,各矿物相含量变化也很大,对它们的定量研究就显得十分必要。

标准矿物成分分析法是简单而又常用的矿物相定量法,各矿物含量是根据 X 射线衍射定性测定及煤灰成分分析结果进一步计算得到的,是在煤灰矿物相组成已知的情况下,将无机元素按矿物分子式分配给各矿物相的过程。利用该法,计算了各煤样中不同矿物在总矿物质中的含量(见表 2-2)。可以看出,不同煤中矿物相组成和含量差别很大。

表 2-1 煤中与沾污结渣有关的主要矿物质^[1]

矿物种类	化学分子式	密度 (kg/m ³)	熔点 K
石英及 硅酸盐	石英 SiO_2	2650	1983
	高岭石 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		2083
	伊利石 $2\text{K}_2\text{O} \cdot 3(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}) \cdot 0.8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{SiO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$		
	正长石 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	2500	
	钠长石 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$		
	钙长石 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$		1826
	蓝晶石 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	2570	
	透长石 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
氧化物 和氢氧 化物	金红石 TiO_2	4200	2100
	磁铁矿 Fe_3O_4	5140	1865
	赤铁矿 Fe_2O_3	5200	1840
	褐铁矿 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4300	
碳酸盐	方解石 CaCO_3	2710	1200*
	霏石 CaCO_3	2710	1150*
	白云石 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	2850	1050*
	铁白云石 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{FeCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$		1000*
	菱铁矿 FeCO_3	3830	800*
硫化物	黄铁矿 FeS_2	5000	1075*
	白铁矿 FeS_2	4870	1075*
	磁黄铁矿 FeS_x	4600	1300
磷酸盐	磷灰石 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	3100	>1500
	核磷铝石 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	2320	1725
硫酸盐	石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2320	1725
	无水芒硝 Na_2SO_4	2680	1157
	芒硝 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1460	1157
	水绿矾 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1900	755*
氯化物	岩盐 NaCl	2170	1074
	钾盐 KCl	1980	1043

注：* 表示分解温度。

表 2-2 煤中矿物质所含各矿物相的含量^[36]

NO.	煤样	矿物质及含量
1	内蒙扎赉尔	石英 (59.75%)、高岭石 (26.13%)、石盐 (6.49%)、方解石 (4.30%)、石膏 (3.26%)
2	辽宁阜新	菱铁矿 (31.49%)、高岭石 (27.10%)、石英 (20.91%)、蒙脱石 (13.71%)、黄铁矿 (6.77%)
3	陕西铜川	方解石 (43.69%)、白云石 (16.13%)、高岭石 (11.20%)、石膏 (10.10%)、黄铁矿 (10.59%)、石英 (8.27%)
4	内蒙东胜	高岭石 (26.72%)、石英 (24.91%)、方解石 (22.53%)、伊利石 (13.15%)、黄铁矿 (7.28%)、菱铁矿 (3.56%)、钾盐 (1.85%)
5	北京门头沟	地开石 (39.38%)、伊利石 (21.94%)、方解石 (11.49%)、石英 (9.47%)、蒙脱石 (6.78%)、赤铁矿 (8.28%)、黄铁矿 (2.67%)
6	山西大同	高岭石 (41.02%)、石英 (25.72%)、方解石 (16.59%)、铁白云石 (7.39%)、石膏 (4.69%)、黄铁矿 (4.59%)
7	江西萍乡	高岭石 (31.21%)、伊利石 (29.27%)、石英 (21.79%)、黄铁矿 (10.87%)、白云石 (6.86%)
8	湖南郴州	地开石 (51.05%)、石英 (18.55%)、针铁矿 (10.23%)、伊利石 (8.45%)、蒙脱石 (7.56%)、黄铁矿 (4.16%)
9	江西乐平	高岭石 (45.24%)、伊利石 (16.66%)、石英 (17.78%)、黄铁矿 (20.32%)
10	淮北石台	高岭石 (58.15%)、伊—蒙不规则混层 (11.17%)、石英 (30.68%)
11	兖州南屯	高岭石 (92.65%)、金红石 (3.27%)、方解石 (2.70%)、黄铁矿 (1.39%)
12	徐州三河尖	高岭石 (51.05%)、方解石 (19.32%)、伊利石 (12.73%)、石英 (9.19%)、黄铁矿 (6.58%)
13	徐州庞庄	高岭石 (75.68%)、方解石 (10.00%)、石英 (9.12%)、铁白云石 (5.20%)
14	河南新密	高岭石 (51.11%)、伊—蒙不规则混层 (10.32%)、石英 (18.98%)、方解石 (11.63%)、水铁矾 (7.97%)
15	山西阳泉	高岭石 (69.48%)、伊利石 (16.16%)、石英 (9.87%)、黄铁矿 (4.49%)
16	枣庄14层	黄铁矿 (49.27%)、高岭石 (31.11%)、石英 (11.55%)、白云石 (8.06%)
17	枣庄16层	方解石 (35.07%)、铁白云石 (35.04%)、高岭石 (10.50%)、石英 (6.54%)、黄铁矿 (7.28%)、石膏 (5.57%)
18	山西朔县	高岭石 (69.68%)、方解石 (20.13%)、菱铁矿 (10.19%)

2.2 煤中矿物质在加热过程中的物相变化

在煤粉火焰中,各种矿物杂质颗粒将发生一系列的物理、化学变化,如碎裂、扩散、碰撞、聚集、化合和分解等,因此烟气中所携带的不是煤中原始矿物杂质本身,而是其经历高温后的产物。研究矿物质在加热过程中的物理化学变化显得尤为重要。

2.2.1 SiO_2 和硅酸盐的变化^[1]

石英在平缓加热至火焰温度的过程中,多次发生晶型转变,有时加热速度快时仅发生一次。 β -石英加热至 573°C 时和 α -石英发生相互转化,继续加热到 870°C 时变为 α -鳞石英,至 1470°C 时变为方石英,当加热到 1728°C 时变为液态。

高岭石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 在 500°C 左右开始脱水而成偏高岭石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), 即 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 这种偏高岭石直到 900°C 还能继续存在。通常当温度在 $900-1000^\circ\text{C}$ 时偏高岭石会分解为无定形的 Al_2O_3 和 SiO_2 , 当温度高于 1000°C 以后, 这种形式的 Al_2O_3 和 SiO_2 将形成一种新的矿物质——莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), 化学反应式为:



随着温度的升高,生成莫来石的反应进一步充分进行,到达 1300°C 左右莫来石的形成基本完成,在这以后只要灰样不发生融化,所生成的莫来石还是稳定存在的。由于莫来石熔点高达 1810°C , 故莫来石含量越高,煤灰越难熔融^[31]。

煤中长石类矿物主要是钾长石和钠长石,当温度高于 500°C 时,一部分无定形的 Al_2O_3 和 SiO_2 会与少量 Ca 、 Mg 、 K 、 Na 等形成新的长石类矿物质、如钙长石 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、黄长石 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、钾钠长石 ($\text{K} \cdot \text{Na}$) AlSi_3O_8 等,但它们均不稳定,相互之间会发生转换,温度高于 1300°C 时,则全部熔融和消失。

伊利石在在 730°C 时晶格遭破坏,分别形成复杂晶体、多晶体或尖晶石,这些晶体在 785°C 即形成玻璃态,并能在 950°C 时与铁橄榄石作用而成液态,从而促进灰的沉积。

2.2.2 含铁矿物质的变化^[32]

煤中含铁矿物的主要是以黄铁矿的形式存在,因此,研究煤粉火焰中黄铁矿的反应过程十分重要。

硫铁矿在煤粉中可能会以两种形态出现:一种是单纯硫铁矿颗粒,称为外部

硫铁矿；另一种是与煤母体或其它矿物质共存于同一颗粒中，称内部硫铁矿。两种形态硫铁矿在煤粉燃烧过程中的行为是有差异的。

对于硫铁矿，在煤粉火焰中 770~970K 首先分解成磁黄铁矿 (Fe_{1-x}S ，其中 $x=0\sim0.2$)，随后磁黄铁矿升温氧化，生成 Fe_3O_4 ，在 1350~1473K 最后生成 Fe-S-O 熔体；对于外部硫铁矿颗粒，熔体继续氧化，直到完全氧化生成 Fe_3O_4 ，并可能进一步氧化成 Fe_2O_3 ；而对于内部硫铁矿，熔体可能继续氧化，也可能与同颗粒中的硅酸盐矿物共熔成玻璃体，而不继续氧化，这两者是两个相互竞争的过程，它们所起的作用取决于气氛和温度等条件。

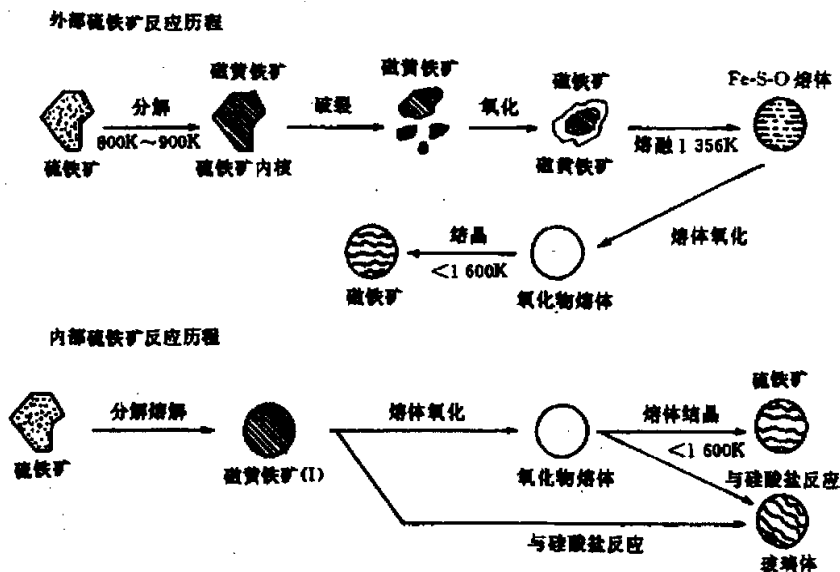


图 2-1 煤中硫铁矿在煤粉燃烧时的反应机理

煤中含铁的碳酸盐主要是菱铁矿 FeCO_3 ，在有些煤中还会以铁白云石 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{FeCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 等形式出现。在煤粉火焰中， FeCO_3 的反应比较简单，首先在 800K 左右发生分解： $\text{FeCO}_3 \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}_2$ 。该反应受气氛的影响很小。分解出的 FeO 熔点约为 1700K，当火焰温度高于其熔点时会呈熔融状态。此外， FeO 还可能继续氧化成更高熔点的含铁氧化物 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 等，并大多以固体出现。

煤中含铁硅酸盐矿物大多属于粘土类，主要有伊利石、绿泥石和黑云母等，而铁往往作为杂质元素介入其中。伊利石是煤中最常见的含铁矿物，在煤中含量较多，特别是烟煤，其纯化学式为 $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 。

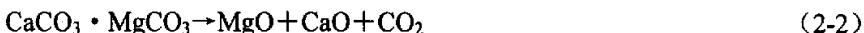
在加热条件下，伊利石的反应分几步进行。首先在 373K~473K 时失去部分结晶水；在 823K~923K 时开始失去 OH -基；在 1123K~1223K 时晶体结构发生变化；而 1173K~1273K 时生成类似于尖晶石结构。在煤粉燃烧条件下，在 1400K

以上,完全失去晶体结构,熔化而转变成玻璃体,此时铁也大部分进入玻璃体之中。在氧化性条件下,随着停留时间的增加,铁更多地以 Fe^{3+} 出现,此外会生成部分铁氧化物;而在还原性气氛中,更多的铁以 Fe^{2+} 的形式存在于玻璃体中。

2.2.3 含钙矿物质的变化

煤中含钙的矿物主要是方解石,也是煤中最常见的碳酸盐矿物,它有时可作为煤中矿物质的主要组成部分。此外煤中含钙矿物也含有少量的白云石 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 。

白云石和方解石的分解温度较低,1088K时都已分解^[33]:



部分 CaO 也会和硫铁矿氧化分解产生的 SO_2 反应生成硫酸钙:



一些 CaO 会和偏高岭石及莫来石反应而生成钙长石。钙长石在 1200°C 下仍然存在,在 1400°C 时趋于消失^[38]。

当煤中铁含量较少的时候, CaO 几乎只能生成比组分熔点均低的斜长石、黄长石、硅钙石等含钙化合物。当煤中含铁较多时则又会出现较多的低熔点含铁化合物,如钙铁橄榄石,熔点为 1100°C , Fe 和 Ca 对结渣过程有协同机理作用,当 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 摩尔比接近于 1 时,煤灰的结渣趋势最强^[2]。

2.2.4 钠的行为

Na 分无机 Na 和有机 Na 两种。有机 Na 一方面可以结合在羧酸盐中,另一方面则以配位的形式出现在煤结构的含氮或含氧官能团上。无机钠以 NaCl 晶体存在的可能性很小,更多的是以水合离子形式存在于煤的水分中^[39, 40]。

一般情况下,煤中可溶性碱金属在加热过程中会发生挥发,而不可溶碱金属则会以铝硅酸盐的形式存在于灰中。一般来讲,以 NaCl 晶体和水合形式存在的无机钠都将以 NaCl 形式释放;对于有机钠,从原子吸收光谱测量的结果看,其最终是以 Na 原子形式从煤中释放的^[41]。可见, Na 的释放形式与其存在形态有关。

可挥发钠在释放出来前后均可与(铝)硅酸盐(包括 SiO_2)反应,从而转化成不可挥发的形式。因此,钠与(铝)硅酸盐的反应过程将影响其释放程度^[42]。

从煤中释放出来的碱金属,不论是分子形式还是原子形式,在炉内是不能完全稳定存在的,它们会很快与其它成分反应,生成新的碱金属化合物。反应既有

均相的也有非均相的,生成的碱金属成分也多种多样,但最终对沾污有影响的成分不多,主要是碱金属的(铝)硅酸盐、氯化物、硫酸盐和氢氧化物等四种。高温下气相碱金属成分主要为氢氧化物,而低温则支持硫酸盐的形成。烟气中氯的含量会影响气态成分的变化,当煤中有足够氯存在时,氯化物是主要的碱金属气相物质,而在有足够硫存在并在 1400K 下时以碱金属硫酸盐为主^[2]。

2.3 沾污结渣的形成过程

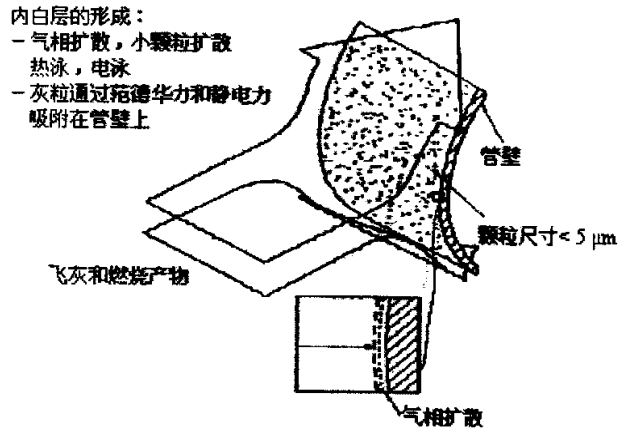
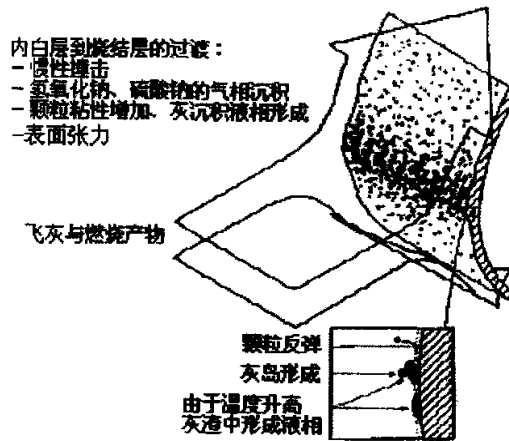
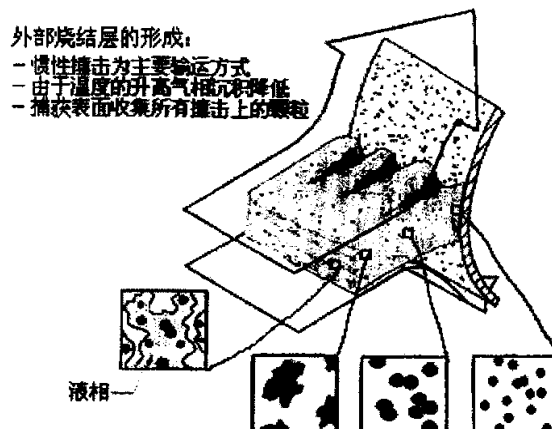
2.3.1 沾污形成过程

沾污的形成通常会经历以下三个过程:内白层、烧结内层和外部烧结层^[43]。图 2-2~2-4 示出了各阶段的灰粒形态、沉积机理及特性。

(1) 内白层的形成。如图 2-2 所示,内白层主要由含硫酸钠较多的挥发性灰组分的气相扩散冷凝和微小颗粒的热迁移及电泳沉积共同作用而形成。这些微小颗粒由范德华力和静电力保持在管壁上,并可能与管壁金属反应生成低熔点化合物,强化了微小颗粒与壁面的连接。内白层具有良好的绝热性能,它的形成使得管外壁温度升高。由于内白层主要由挥发性组分的冷凝及微小颗粒的热迁移而引起,因而从工程上考虑,很难防治内白层的形成,不过好在内白层较薄,不会对锅炉的安全运行构成严重威胁。

(2) 内白层向烧结层的过渡阶段。如图 2-3 所示,内白层形成后,挥发性的灰组分如钠盐等在内白层上冷凝沉积,同时较大颗粒在惯性力的作用下冲击到管壁的内白层上,当内白层温度升高到一定程度,出现液相并具有一定的粘度时,它将捕获惯性力输送的灰颗粒。

(3) 外部烧结层的形成。如图 2-4 所示,随着内白层的变厚,积灰表面温度升高到接近烟气温度,挥发性组分将不再得到冷凝,这时候积灰表面主要是捕获由惯性力输运的大颗粒。而在持续高温的情况下,积灰表面的迎烟侧开始形成连续的熔融或半熔融基体,它能裹住并粘附灰粒,捕获所有冲击到其上的颗粒,并与它们结合成坚实牢靠的积灰。

图 2-2 内白层的形成^[43]图 2-3 内白层向烧结层的过渡阶段^[43]图 2-4 外部烧结层的形成^[43]

2.3.2 结渣的形成过程

结渣是由熔融或半熔融颗粒撞击到受热面引起的。通常，结渣的形成包括以下三个过程：

(1) 初始沉积层的形成。炉管上灰沉积物迅速聚结的基本条件是存在一个粘性表面，粘性表面一般由硫酸钠、硫酸钙或钠、钙与硫酸盐的共晶体等基本物质组成。粘性沉积物处于熔融或半熔融态对金属或耐火材料具有润湿作用，并且灰成分一般也能相互润湿，这样由于粘附作用而形成初始沉积层。

(2) 一次沉积层的形成。随着初始沉积层的加厚，烟温升高，沉积速率加快，沉积物与沉积物之间以及沉积物与受热面之间粘接强度增加，沉积层表面温度升高，直至沉积到沉积层的熔融或半熔融颗粒基本不再发生凝固而形成粘性流体层，即捕捉表面。

(3) 二次沉积层的形成。捕捉表面形成后，无论灰粒的粘度、速度及碰撞角度如何，只要接触到沉积层的颗粒一般均会被捕捉，使沉积层快速增加，被捕捉的固体颗粒溶解在沉积面上，使熔点或粘度升高，从而发生凝固而又形成新的捕捉表面，直到沉积表面温度达到重力作用下的极限粘度值时的温度，使沉积层的形成不再加厚而使撞击上的灰粒沿管壁表面向下流动。

结渣速度取决于一次沉积层的形成过程，各沉积层的形成均以惯性沉积为主，是否结渣以及结渣的程度与煤种、炉温、空气动力场等有关。

2.3.3 导致沾污结渣的化合物

高温粘结性积灰按沉积物富集的成分不同，可分为碱金属化合物型沾污、钙化物型沾污和硅化物型沾污三种。炉管上灰沉积物迅速聚结的基本条件是必须存在一个粘性表面。对于炉内高温受热面的沾污来说，一般认为，硫酸钠与硫酸钙或钠、钙与硫酸盐的共晶体是形成粘性灰沉积的基本物质。在碱金属化合物型沾污的形成过程中，起主要作用的是 Na_2SO_4 ，它常构成灰沉积物中的液相组分。凝结后的 Na_2SO_4 吸收烟气中的 SO_3 ，并与受热面上及沉积物中的 Fe_2O_3 进一步反应，生成碱金属复合硫酸盐如 $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ ，其熔点很低，只有 600°C 左右，而高温对流受热面的壁温可达 $650^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ ，因此生成的碱金属复合硫酸盐可处于熔融态，并作为一种粘性基质，一方面捕捉飞灰颗粒，另一方面又为飞灰之间的快速烧结提供了条件。

在钙化物型沾污中，粘性基质的存在同样是沾污产生、形成的关键所在。对高氯煤，钙化物型沾污的起因是钙以 CaCl_2 形式凝结在受热面上。 CaCl_2 熔点不高，仅 780°C ，当沉积到表面温度较高的管壁时，可能仍处于粘稠状，从而起到

粘性基质的作用。 CaCl_2 与 NaCl 有类似的性质, 燃烧时也能升华并冷凝在管壁上, 再与 SO_3 反应生成 CaSO_4 粘结剂。此外, 在积灰结渣沉积物中也检测到了铝酸钙 CaAl_2O_4 、硅酸钙 CaSiO_3 、钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 、黄长石 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 和钙铁橄榄石 CaFeSiO_4 等化合物, 这些化合物在沾污结渣形成过程中的作用可能虽不如 CaCl_2 和 CaSO_4 大, 但对灰沉积物的发展却起着重要作用。

铁的选择性沉积和富集是结渣产生的根本原因之一。在结渣的形成过程中黄铁矿的作用是首要的, 起控制作用。在高温火焰中, FeS_2 首先分解为 FeS (中间产物), FeS 不仅自身熔点低, 而且易与 SiO_2 、 CaO 、 Na_2O 等其它物质生成低熔点化合物或共熔体 (如 FeSiO_3), 加上密度大, 阻力小, 惯性大, 很容易穿过气流而到达管壁。与结渣相关的含铁化合物主要包括 FeS_2 、 FeS 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeSiO_3 、 Fe_2SiO_4 (铁橄榄石) 和 CaFeSiO_4 (钙铁橄榄石) 等。

2.4 煤灰沾污结渣特性的主要影响因素

煤灰熔融特性和粘度特性与沾污结渣有着密切的关系。通常, 熔融温度越低、越接近结渣临界粘度的煤灰, 其结渣的趋势就越强。国内外学者通过长期的研究, 发现煤灰成分和矿物组成对灰渣的粘度、熔融特性具有重要的影响。并从离子势、熔体网络结构等角度, 以及借助相图分析等手段获取了煤中不同化学组分和矿物质对燃煤锅炉结渣特性的影响。

2.4.1 煤灰中成分的影响

(1) 碱酸比 B/A 的影响。煤灰是一种极为复杂的无机混合物, 主要化学成份 (以氧化物形式表示) 为: SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 SO_3 、 P_2O_5 和 MnO_2 。这些氧化物可按离子势划分为两种不同的类型: SiO_2 、 Al_2O_3 和 TiO_2 为酸性氧化物, 其离子势较高, 为网络形成剂; 而 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 和 K_2O 为碱性氧化物, 离子势较低, 一般为网络改变剂, 能破坏煤灰熔体中的多聚物, 起助熔剂作用^[44]。因而酸性氧化物含量越高, 灰熔融温度越高; 碱性氧化物含量越高, 灰熔融温度就越低。即碱酸比 B/A 越小, 熔融温度越高。

(2) Fe_2O_3 增加, 熔融温度降低。实践表明, 煤灰中 Fe_2O_3 含量增高时, 煤灰的熔融温度单调降低。在炉内气氛条件下, 当煤灰中 Fe_2O_3 含量低于 20% 时, 其含量每增高 1%, 则软化温度相应降低约 18°C ^[33]。

(3) Al_2O_3 在煤灰熔体熔融时起“骨架”作用, 和 TiO_2 一样随着含量增加,

熔融温度升高。

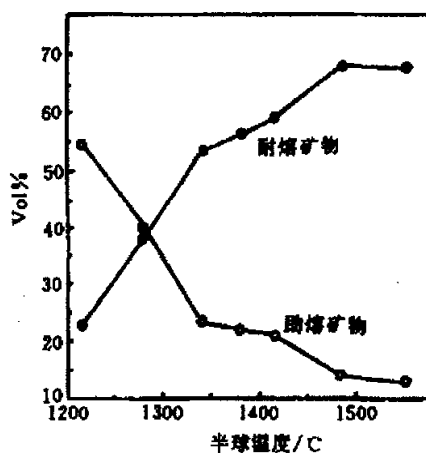
(4) Na_2O 和 K_2O 增加, 熔融温度降低。碱金属对煤灰熔融特性的影响比较明显, 向一般酸性灰渣中每添加 1% 的 Na_2O 、 K_2O , 则可使其软化温度降低约 17.7°C , 流动温度下降约 15.6°C [33]。

(5) SiO_2 和 Al_2O_3 的影响。煤灰的熔融温度随 $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 总量的增加而升高 [1], 同时也与硅铝比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 有关, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 能近似表示自由 SiO_2 的含量, 而自由 SiO_2 的增加是使灰熔点降低的因素之一。当 SiO_2 完全与 Al_2O_3 结合时, 生成高熔点的富铝红柱石 (莫来石), 它在熔体中将增高煤灰的软化温度。随着 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的增加, 即自由 SiO_2 增加, 软化温度 ST 降低。

(6) CaO 增加, 在一定范围内会使灰熔点下降, 这主要是因 CaO 是形成低熔融温度共熔体的重要组分, CaO 增加可使低熔融温度组分相应增多。但当 $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{CaO}$ 小于一定范围时, 则随 CaO 增高, 剩余 CaO 作为高熔融温度晶体转而使熔点升高。

2.4.2 矿物组成的影响

通常, 硅酸盐矿物含量高的煤灰, 熔融温度较高; 如果硅酸盐含量少, 而硫酸盐和氧化物矿物含量高, 则煤灰熔融温度较低。煤灰中的耐熔矿物是石英、偏高岭石、莫来石和金红石, 而常见的助熔矿物是石膏、酸性斜长石、硅酸钙和赤铁矿 [44]。下图示高温灰中一些常见的耐熔矿物、助熔矿物与煤灰熔融温度的基本关系。



助熔矿物——长石+硅酸钙+赤铁矿+硬石膏+重晶石

耐熔矿物——石英+高岭石+莫来石+钛氧化物

图2-5 灰中助熔矿物和耐熔矿物与半球温度的关系曲线

2.5 评判煤种结渣特性和指标

锅炉受热面沾污结渣的危害很大, 不仅会降低锅炉出力和热效率, 而且还会引起磨损、腐蚀和四管爆裂, 缩短使用寿命和可用率, 严重威胁运行的安全性^[1]。因此, 研究并掌握各种动力用煤的结渣特性, 正确预报煤的结渣倾向, 为锅炉设计和运行提供可靠的技术支持, 是实现锅炉安全经济运行的一条重要途径。长期以来人们一直在寻求一种准确、简单地判别煤质结渣特性的方法, 国内外在这方面开展了大量研究工作, 总结出了 30 余种评判指标, 近年来又推出了一些新的判别方法。这些指标具有一定程度的预报准确性, 往往参考各指标共同比较权衡。

2.5.1 常规判别方法

该法是利用一些由煤和煤灰的常规分析数据指标 (如煤质和煤灰的化学成分, 煤灰的烧结、熔融、粘度特性等) 构成的判别准则。对每种判别准则相应建立表征煤灰结渣性和沾污性的分级界限, 主要包括灰成分、灰熔点和灰粘度指标等。常规结渣指标主要包括硅铝比 SiO_2 / Al_2O_3 、铁钙比、碱酸比 B/A 、硅比 G 、硫分结渣指数 R_s 和综合判别指数 R 及 R_{mol} 等, 分级界限如表 2-3。

煤灰的沾污特性与灰的类型有很大的关系, 通常根据煤灰灰成分数据把煤灰分成烟煤型灰和褐煤型灰。分类方法为:

烟煤型灰: $SiO_2 > (Fe_2O_3 + CaO + Na_2O)$

褐煤型灰: $SiO_2 < (Fe_2O_3 + CaO + Na_2O)$

上式表明, 烟煤型灰通常是酸性的, 而褐煤型灰是高度碱性的, 碱性灰 (褐煤灰) 比酸性灰需要更高的钠含量才会产生相同程度的锅炉沾污。

研究表明, 无论那种形式的积灰, 碱金属化合物在其形成过程中均有不同程度的作用, 因此钠和钾一般被视为锅炉受热面沾污的祸因。目前, 常用来评价煤灰沾污特性的指标主要有: 灰中 Na_2O 含量、灰中当量 Na_2O 含量、沾污指数 R_f 、 R_f' 和 R_f'' 。表 2-4 列出了这些评判指标及其分级界限。

当沾污指数中 Na_2O 用 $(Na_2O + K_2O)$ 含量代入时, $R_f'' = (A/B) \cdot (Na_2O + K_2O)$, 利用 R_f'' 判别煤灰沾污特性的界限为:

$R_f'' < 0.6$	无沾污
$R_f'' = 0.6 \sim 40$	严重沾污
$R_f'' > 40$	及其严重沾污

表 2-4 为常见的沾污评判指标及其分级界限。

表 2-3 煤灰成分结渣倾向性判别指标

判别 指数	计算式	判 别 界 限			准确 度 (%)
		轻微	中等	严重	
T_2		> 1390	1390 ~ 1260	< 1260	83
$\frac{B}{A}$	$\frac{CaO + MgO + Fe_2O_3 + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_3}$	< 0.206	0.206 ~ 0.4	> 0.4	69
G	$\frac{SiO_2 \times 100}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO}$	> 78.8	78.8 ~ 66.1	< 66.1	67
硅铝 比	SiO_2 / Al_2O_3	< 1.87	1.87 ~ 2.65	> 2.65	61
R_s	$(B/A) \cdot S_{t,d}$	< 0.6	0.6 ~ 2.0 中等 2.0 ~ 2.6 中偏重	> 2.6	60
R	$1.237 \frac{B}{A} + 0.282 \frac{SiO_2}{Al_2O_3} - 0.0023T_2$ $- 0.0189G + 5.415$	≤ 1.5	1.5 ~ 1.75 1.75 ~ 2.25 2.25 ~ 2.5	≥ 2.5	90
R_{mol}	$1.237 \frac{B}{A} + 0.282 \frac{SiO_2}{Al_2O_3} - 0.0023T_2$ $- 0.0189G_{mol} + 5.415$	≤ 1.5	1.5 ~ 1.75 1.75 ~ 2.25 2.25 ~ 2.5	≥ 2.5	97.78

表 2-4 常用沾污评判指标及其分级界限

评判指标	计算式	沾污倾向判别界限			
		轻微	中等	高度	严重
Na_2O	烟煤型灰	<0.5	0.5~1.0	1.0~2.5	>2.5
	褐煤型灰	<2.0	2~6	6~8	>8
当量 Na_2O	$(Na_2O + 0.659K_2O)A_d/100$	<0.3	0.3~0.45	0.45~0.6	>0.6
R_f	$(A/B) \cdot Na_2O$	<0.2	0.2~0.5	0.5~1	>1
R'_f	$(A/B) \cdot (Na_2O)_{kr}$	<0.1	0.1~0.25	0.25~0.7	>0.7

2.5.2 非常规评判方法

近年来又推出了一些新的沾污结渣判别指标,西安热工研究所龚德生等提出的灰渣电阻突变温度判别法^[44];哈尔滨工业大学的陈力哲、艾静等^[45]提出的磁力分析法;哈尔滨电站设备成套设计研究所提出的热显微镜观察法^[18, 47];华中理工大学周英彪、王伯春等对灰渣进行了采用分析,考虑把燃烧单位质量的煤所产生的气相物中的 Fe 的含量(以 Fe_2O_3 的形式表示)作为新的结渣指标,而把燃烧单位质量的煤所产生的气相物中 Na 和 K 的含量(以 Na_2O 或 Na_2SO_3 的形式皆可)作为新的沾污指标^[48]。

2.5.3 模糊数学在结渣评判中的应用

据美国电气研究协会(EPRI)的调研结果表明^[25],没有任何一项单一的指数可以完全正确地预报结渣倾向,但每一项指数又都具有一定的可靠性,其中以软化温度和硅比的分辨率最高。西安热工研究所采用美国 CE 公司和 Babcock 公司的结渣指数对我国 24 个电厂入炉煤质的结渣指数与现场运行情况作了对照研究^[17],发现灰熔点型结渣指数的分辨率为 50~60%;而灰成分型结渣指数的分辨率只有 20~40%。利用几种单一的结渣指标对同一煤种进行预报,往往会出现不同指标预报结果相差很大的情况,即有的指标评判该煤种为严重结渣,而另外的指标可能评判该煤种为轻微结渣甚至于不结渣^[51]。单一结渣特性判别指数分辨率低的一个重要原因是分割界限太明确,人为地把一些复杂的模糊性现象简单地处理成了清晰现象,忽略了中介过渡状态,即两种状态之间边界的游移性,因此会产生较大偏差。

相反,模糊数学考虑多项指标的综合影响,注重分级界限的模糊性,从而能使判断结果更符合客观实际,从而能很好地应用于结渣特性的判别中。目前用于预测燃煤结渣特性的模糊数学方法主要有模糊综合评判、模糊模式识别、模糊聚类分析法、粗集理论等。预测对象既有单煤,也包括混煤;开展研究的相关单位包括清华大学、华中科技大学、东南大学、哈尔滨电站设备成套设计研究所、浙江大学等,他们在评判模型、隶属函数及权系数的选取方面已开展了不少研究工作,取得了良好的效果。

华中科技大学郭嘉、曾汉才^[25]采用模糊模式识别法,通过计算各种模型的隶属函数求出其各自的贴近度,然后利用择近原则,比较受检煤样与样本煤样的接近程度,来识别煤样的结渣特性。

哈尔滨电站设备成套设计研究所赵利敏、路丕思^[49]引入了炉膛平均温度和

无因次实际切圆直径作为新的指标,同煤灰特性的4个指标进行综合,对锅炉结渣进行模糊评价。该方法综合考虑了锅炉结构和运行工况的影响,对锅炉的设计和运行有一定的参考意义;

判别煤的结渣特性可以看作是一个比较典型的模式识别问题,而神经网络的一个重要应用就是模式识别技术。清华大学王斌忠、吴占松等^[50]利用模糊数学和神经网络的知识构造了一个模糊神经网络结构,用来判定煤的结渣特性。经验证表明,此模型的预报结果具有很高的精度。

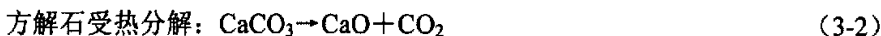
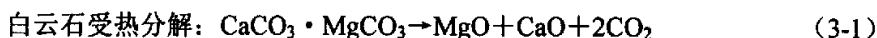
华中科技大学钱诗智^[52]等将模糊理论与神经网络相结合,通过对已知样本的学习,建立了预报动力用煤结渣特性的模糊神经网络模型,该模型考虑了每个结渣指标评判煤灰结渣特性时都带有不同程度的模糊性,并且具有自适应能力。预报结果具有很高的精度。

第三章 技术路线和试验方案

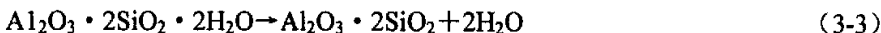
3.1 试验依据

煤在高温燃烧过程中内部矿物质的行为直接影响到煤灰熔融特性和锅炉的结渣程度,伴随着煤粉的燃烧,煤中无机组分在炉内高温热动力条件下,经过一系列复杂的物理化学变化,转入飞灰、底灰或锅炉受热面沉积物(沾污和结渣)等固体产物中^[37]。矿物质是引起燃煤电站锅炉和工业锅炉受热面灰沉积、磨损、腐蚀和超温爆管及泄露的根本原因,为此,国内外在这方面开展了大量的研究工作。

目前,众多研究发现,煤中矿物质主要有石英(SiO_2)、白云石($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)、方解石(CaCO_3)、黄铁矿(FeS_2)以及如高岭石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的粘土矿等。实验表明^[30],煤中矿物成分在 800°C 左右高温灰化时主要发生的化学反应有:



高岭石失水转变成成为偏高岭石:



等反应,而矿物间的反应几乎没有,当温度高于 900°C 后偏高岭石还会分解为无定形的 Al_2O_3 和 SiO_2 ^[31]。同时,众多结渣机理试验所用的高温灰化煤灰中,Fe元素以 Fe_2O_3 形式存在,转化过程为:黄铁矿(FeS_2) \rightarrow 磁黄铁矿(Fe_{1-x}S ,其中 $x=0\sim 0.2$) \rightarrow 磁铁矿(Fe_3O_4) \rightarrow 赤铁矿(Fe_2O_3)^[32]。由于研究目的是得到煤中矿物质在高温下(大于 1000°C)的熔融和结渣特性,因此众多结渣机理研究用到的多是在此高温之前 800°C 左右灰化的煤灰。

姚多喜、盛昌栋^[32, 35, 46]等曾研究过煤中矿物质在燃烧过程中的演化特征。高福焯^[53]等人曾对不同煤种的煤灰在弱还原性气氛下加热来研究矿物质在此过程中的行为特征。张德祥^[54]等曾研究过不同气氛下的煤灰熔融特性。由于我国能源政策倾向于动力燃用劣质煤,并且现今电站锅炉混煤配煤的使用十分广泛,因此,王泉清、李帆^[55, 30]等人对曾在煤灰中加入劣质煤中含量较高的矿物质高岭石,或者改变待混煤灰的混和比例来研究煤灰组分和含量变化对煤灰熔融和结渣特性的影响。另外,煤灰中的 Fe_2O_3 和碱金属是造成煤的沾污结渣的最主要因素,毛军、李帆^[56, 57]等人为此尝试过在煤灰中加入 Fe_2O_3 、 CaO 和 Na_2CO_3 等来改变煤灰中相应化学成分的含量,并用多元相图的相平衡理论来分析煤灰的熔融特性,取得了良好的效果。

以上研究手段所用到的高温灰化煤灰,其组分大多都是呈氧化态存在。众多学者也多采用在煤灰中加入对应的矿物或氧化物来改变煤灰的组分并在此基础上进行研究。由于不同煤种的煤灰中矿物质组成和含量千变万化,在高温下变化过程纷繁复杂,研究工作还经常受到其它杂质的干扰。因此,我们把这里作为切入点,用氧化物替代煤灰成分组成模拟灰样在高温下加热,进行熔融和结渣特性的研究尝试。

煤是一种十分复杂的有机物和无机矿物的混合物,几乎地球上所有的元素都有可能在煤中找到,一般来说,煤灰中的化学成分主要有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 TiO_2 等。其中,影响煤灰结渣特性最主要的化学成分是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 等,因此我们选择 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaCO_3 、 Na_2CO_3 等来替代煤灰中相应的化学成分组成模拟灰样。由于 CaCO_3 、 Na_2CO_3 平时性质稳定,在加热后极易自身分解或与其它物质反应释放出 CO_2 ,故用来代替 CaO 和 Na_2O 。

由于模拟灰样的成分、含量均可人为控制,这样就可以排除杂质的干扰。通过改变模拟灰的成分、含量、加热温度、加热气氛等因素,研究模拟灰的熔点、生成物相等特性的变化,找出熔融和结渣的规律。此外,煤灰在受热面上形成油污后会被高温烧结,形成有较高机械强度的密实积灰层,温度越高,烧结时间越长,灰渣的强度就越高,通过吹灰等手段也越难清除。我们在不同的条件下加热模拟灰样,通过其渣样的抗剪切强度的变化来找出结渣难易的规律。通过以上手段,综合研究结渣的内在机理,从而达到预测煤粉结渣性能的目的,最终对结渣的预防和清除提出行之有效的方法。

3.2 试验方法

3.2.1 灰成分分析

为了找出煤灰中化学成分含量的变化对煤灰熔融和结渣特性的影响,需要对煤灰化学成分的含量进行分析。这里依据的标准是 GB/T 1574-1995,使用 XJK12 型陶瓷化学成分分析仪进行分析(见图 3-1)。

由于我国幅员辽阔,地质形态多变,众多煤种灰成分的含量也是多种多样,表 3-1 中列出了我国部分常用煤种的灰成分含量的变化。

表 3-1 我国部分常用煤种的灰成分

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	TiO ₂
东山煤	45.36	33.7	13.08	3.13	0.1	0.35	0.71	1.28
西曲煤	49.31	39.07	5.02	2.29	0.1	1.15	0.62	1.59
神府煤	36.22	15.05	6.05	36.4	0.3	0.4	3.37	0.3
平顶山烟煤	51.26	33.46	3.91	5.01	0.69	0.82	1.09	1.48
平乡煤	58.32	25.74	3.92	2.17	0.09	2.03	2.03	0.63
山东菜园煤	40.65	32.63	10.54	5.65	0.47	1.28	2.54	1.94
苏海图煤	47.98	40.30	4.83	3.79	0.07	0.22	1.04	0.60
阳泉煤	55.89	35.81	3.39	0.71	0.46	1.19	0.92	1.27
淮北煤	55.67	34.48	2.34	0.85	0.65	1.55	0.82	2.77
大安山煤	63.06	22.96	9.71	12.40	1.20	4.24	3.09	0.91
郴州煤	46.49	23.56	20.82	1.71	1.25	2.20	2.14	1.54
汝箕沟煤	30.18	28.18	23.17	4.55	3.07	0.60	4.80	0.99
邯郸煤	46.70	20.17	10.72	15.17	1.53	1.09	1.41	0.84
焦作煤	54.28	24.26	8.98	1.8	0.9	2	1	1.7
韶关煤	62.2	26.8	4.64	0.88	0.69	2.18	0.96	1.33
莱阳煤	66.51	25.55	9.16	1.24	1.24	3	0.97	1.77
织金煤	50.28	30.15	0.61	0.92	1.62	1.08	0.61	1.38
肥田煤	62.2	29.27	11.52	1.27	1.59	0.7	0.81	1.05
扎赉诺尔褐煤	34.4	11.57	16.79	16.77	1.34	0.18	4.26	1.12
恒山矿气煤	61.32	23.12	8.44	0.34	0.24	1.86	1.07	1.22
义马长焰煤	52.52	22.66	5.9	6.81	0.24	0.96	1.6	1.2
金竹山无烟煤	51.77	34.72	1.22	1.84	0.37	0.97	1.41	0.75
五邑矿褐煤	44.21	26.76	8.08	7.03	1.87		4.61	2.22
黄华洞褐煤	45.05	26.23	4.71	7.84	12.08		1.11	0.65
元宝山褐煤	56.39	22.44	0.5	3.97	2.8		2.42	1.25
大通焦煤	31.61	27.7	6.58	20.34	3.01		1.33	0.65
京西矿无烟煤	53.73	16.53	6.32	12.34	5.36		0.55	0.97
永荣矿肥煤	60.41	24	5.55	0.42	4.48		2.06	0.35
东罗烟煤	45.78	37.57	4.24	2.04	8.11		0.24	1.35
红工无烟煤	55.28	33.57	7.54	0.74	1.47		0.28	0.2
南屯矿气煤	40.41	31.61	6.7	8.84	4.66		3.87	1.46

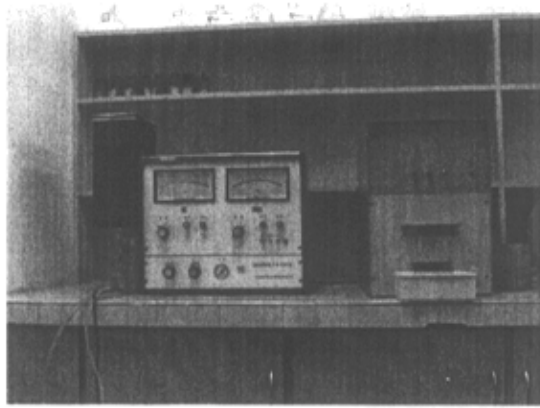


图 3-1 XJK12 型灰成分测试仪

众多研究表明,影响煤灰熔融和结渣特性最主要的化学成分是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 等,这几种成分在众多煤种中常见的高值如下表 3-2 所示。

表 3-2 国内常见煤种中主要灰成分高值 %

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O
常见高值	62	38	16	20	8

注:上表中所述含量并非在一种煤灰中。

本研究所内具有代表性的三种煤灰成分如下表 3-3 所示

表 3-3 几种典型煤种的灰成分 %

样品	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2
新汶	46.94	38.03	7.84	3.76	1.07	0.59	0.78	1.01
神木	53.51	19.62	8.38	9.84	1.73	1.81	1.13	1.55
黄陵	45.94	18.26	7.76	16.56	2.89	3.20	1.02	1.92

很明显看出,新汶煤中 Al_2O_3 含量很高,黄陵煤的 CaO 值较高,而神木煤中 Fe_2O_3 和 CaO 均有相当的含量。

在新汶、神木、黄陵三种典型的煤中,神木煤灰的灰熔点较低,而且各种灰成分均有一定程度的含量,并和表 3-2 中的高值都有一定间隔,便于在适当的范围内变换含量,因此最终选择神木煤灰作为基准进行模拟配灰。

3.2.2 模拟灰配比

为了突出主要因素,简化试验,暂不考虑 TiO_2 、 MgO 等含量不高的成分,对这些成分对结渣影响的研究留待以后进行。由于 K_2O 与 Na_2O 对煤熔融和结渣特性的影响类似,且含量都不高,很多文献中将这种碱性物质统称为 KNaO 。因此我们将煤灰成分中的 K_2O 合并至 Na_2O 中。最后将煤灰折合圆整为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 总量为 100% 的煤灰,用等质量比的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaCO_3 、 Na_2CO_3 替代其中的化学成分进行模拟灰配比。在研究其中一种成分的影响时,将这种成分的含量从 0 变化到高值,而其余组分相对含量不变来进行各种组合。高值根据表 3-2 中国内众多煤种中此成分常见的高值来选取。

这里以神木煤为例,神木原煤灰成分如表 3-4a

表 3-4a 神木煤灰成分 %

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2
含量	53.51	19.62	8.38	9.84	1.73	1.81	1.13	1.55

圆整后的成分含量如表 3-4b

表 3-4b 神木煤圆整后成分 %

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O
含量	56.75	20.81	8.89	10.44	3.12
总计	100				

以圆整后氧化物样品总重量为 100g 计,则 CaO 、 Na_2O 换算成 CaCO_3 和 Na_2CO_3 后的神木模拟灰重量的配比见表 3-5a

表 3-5a 神木模拟灰样称重 g

新成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaCO_3	Na_2CO_3
重量	56.75	20.81	8.89	18.64	5.33

依此法处理新汶煤与黄陵煤。两种煤的模拟灰配比结果见表 3-5b

表 3-5b 新汶与黄陵煤模拟灰称重 g

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaCO_3	Na_2CO_3	备注
重量	47.92	38.84	8	6.84	2.4	新汶煤模拟灰
	49.56	19.68	8.36	31.88	7.76	黄陵煤模拟灰

当想研究其中一种组分的含量变化对灰样熔融和结渣特性的影响时,可以将此组分的含量从 0 变化到高值,而其它组分间相互的比例维持不变。以神木煤为例,如将 SiO_2 的含量从 0 变化到高值 (62%),其样品的称重变化如下表 3-6 所示。

表 3-6 SiO_2 的含量变化后样品称重变化 g

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaCO_3	Na_2CO_3
重量 (0 值)	0	20.81	8.89	18.64	5.33
重量 (高值)	70.57	20.81	8.89	18.64	5.33

在神木煤氧化物模拟灰的基础上依次将 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaCO_3 、 Na_2CO_3 的含量从 0 值变为高值,则最终的样品的称重编排见表 3-7。

表 3-7 试验样品称重编排 g

编号	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaCO_3	Na_2CO_3	备注
1						神木煤灰
2	56.75	20.81	8.89	18.64	5.33	神木模拟灰
注:神木模拟灰中 SiO_2 成分占到 56.75%, Al_2O_3 占 20.81%, Fe_2O_3 占 8.89%, CaO 占 10.44%, Na_2O 占 3.12%, 总计 100%						
3	0	20.81	8.89	18.64	5.33	SiO_2 零值
4	70.57	20.81	8.89	18.64	5.33	SiO_2 含量由升至 62%
5	56.75	0	8.89	18.64	5.33	Al_2O_3 零值
6	56.75	48.54	8.89	18.64	5.33	Al_2O_3 含量升至 38%
7	56.75	20.81	0	18.64	5.33	Fe_2O_3 零值
8	56.75	20.81	17.35	18.64	5.33	Fe_2O_3 含量升至 16%
9	56.75	20.81	8.89	0	5.33	CaO 零值
10	56.75	20.81	8.89	40.40	5.33	CaO 含量升至 20%
11	56.75	20.81	8.89	18.64	0	Na_2O 零值
12	56.75	20.81	8.89	18.64	14.40	Na_2O 含量升至 8%

3.2.3 灰熔点测量与样品加热处理

为了找出煤种灰成分变化时对熔融特性的影响,通常要测量灰样的熔点,这里依据国标 GB/T219—1996 煤灰熔融性测试方法,将配比好的模拟灰按要求做成灰锥放入 HR-3A 型灰熔点炉中,用封碳法制造所需要的弱还原性气氛,进行灰熔点的测量。

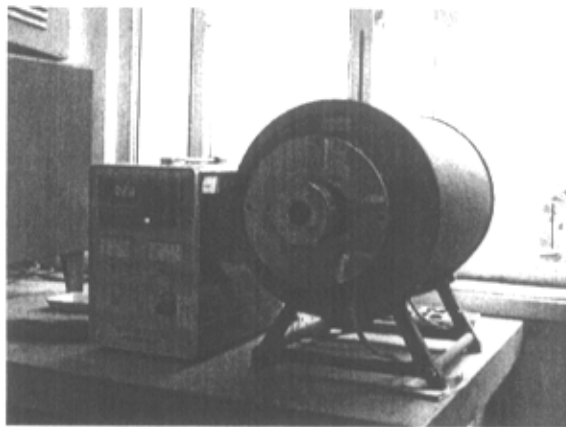


图 3-2 HR-3A 型灰熔点炉

为了研究灰中成分在高温下的物相变化，需要对灰样进行加热处理。众多学者在研究煤灰中矿物质在高温下的行为以及煤灰成分对熔融和结渣特性影响的时候，多在马弗炉中静态加热灰样。

为了研究这种静态加热与实际燃烧炉内矿物质行为的异同，华中科技大学李帆^[38]等人，曾在真实四角炉内煤燃烧过程中的不同位置取出了灰样，对其进行矿物质形态分析，把四角炉中心位置各矿物质的组成及含量与马弗炉加热灰样至 1200℃ 时的各矿物质进行比较后得出结论：燃烧炉内煤颗粒的灰成分分布较均一，灰颗粒间强烈扰动碰撞在一起，发生的反应也较充分，其矿物质行为与用灰样静态加热时的行为基本一致，用马弗炉加热煤灰样的静态实验可以模拟实际燃烧炉内灰样矿物质行为。

据此，我们对样品加热时，也采用马弗炉静态加热的方法来近似模拟实际燃烧炉内灰样的矿物质行为。

采用的方法是：将模拟灰样放置在镍坩锅内送入灰熔点炉，用封碳法制造所需要的弱还原性气氛，加热至所需温度时恒温 1 小时使样品充分反应，迅速取出后放入有流动氮气保护的容器中快速冷却，以保持原有矿物组成，避免在冷却过程中样品发生晶型转变或高温下被氧化。经过试验，镍坩锅最高可以承受 1350℃ 的加热温度，且不与样品发生反应。

图 3-3 即为加热样品所用到的镍坩锅，以及用封碳法来模拟炉内弱还原性气氛所用的瓷舟，瓷舟内所装物质为石墨和活性炭。

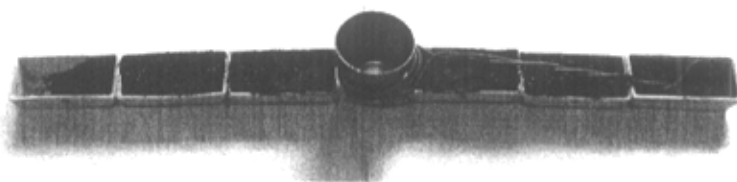


图 3-3 镍坩锅及封碳法所用瓷舟

图 3-4 是流动氮气冷却设备,用来快速冷却从马弗炉内取出的样品,由烧杯、橡胶塞、玻璃弯管、硅胶管,镊子、方舟、隔热材料(石棉、细砂)组成。

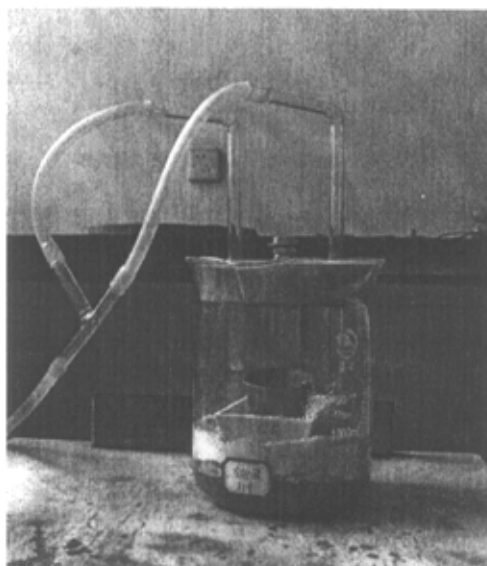


图 3-4 流动氮气冷却设备

3.2.4 渣样剪切试验

为了研究灰中各种组分、含量及加热温度等对结渣特性的影响,需要了解各种因素改变时,样品的粘结程度会发生何种变化。采用的方法是,按要求改变模拟灰的成分,用阿拉伯树胶溶液调和后在固定的压力下用模具制成直径 10mm 高 10 mm 的圆柱并对其加热,加热及冷却方法同上。

烧制完成的灰柱在自行设计的剪切力试验机上进行垂直于轴向的剪切试验,记录样品被剪断前的最大读数,计算出相应的剪切强度。

图 3-5 为制作 $\phi 10 \times 10 \text{ mm}$ 灰柱所用的模具。

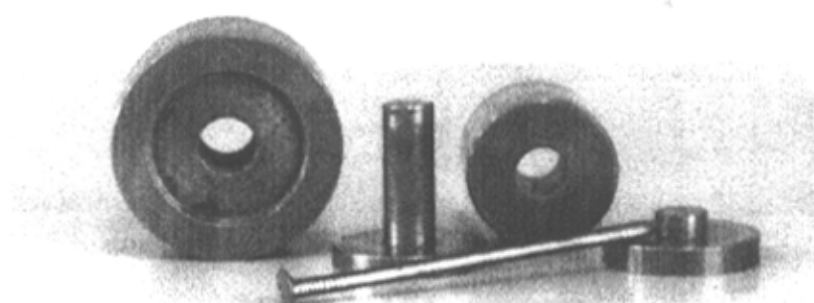


图 3-5 灰柱模具

图 3-6 为自行设计的剪切力试验装置,可以从测力计中读出杠杆所施加的剪切力,当样品被剪断时记录下当时的读数,通过计算可以得到样品所受到的剪切力 N (牛顿)。

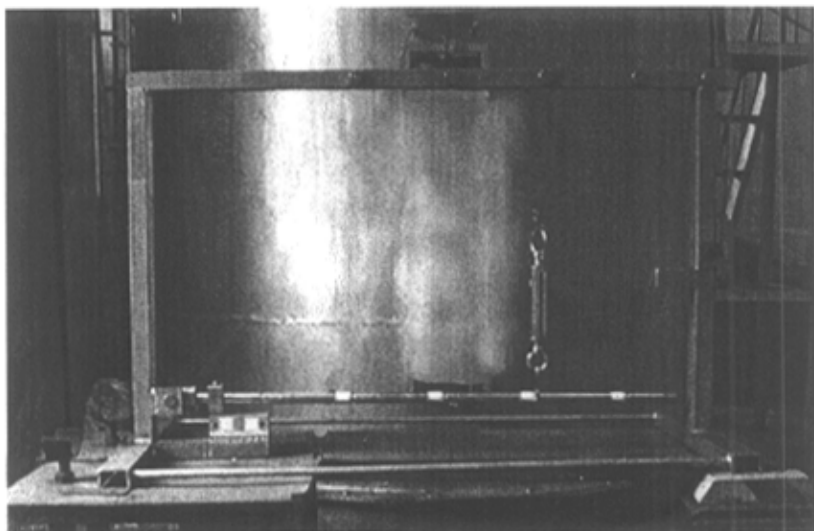


图 3-6a 剪切力试验机

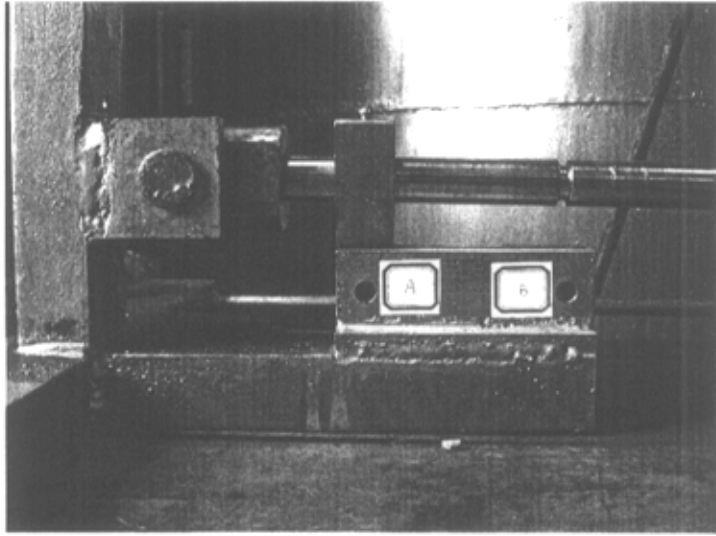


图 3-6b 剪切件局部放大图

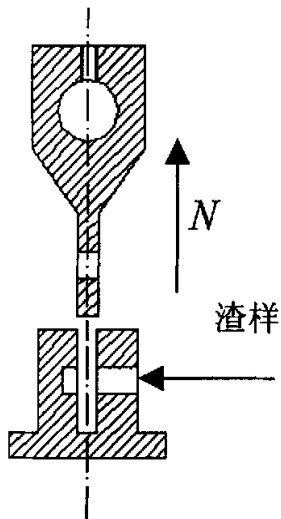


图 3-6c 剪切示意图

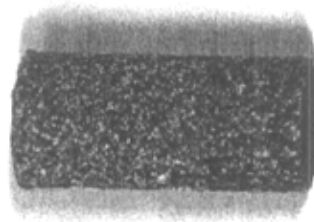


图 3-7 加热后的灰柱

图 3-6b、3-6c 为剪切件局部放大图和剪切过程示意图，当剪切件在外力 N （牛顿）的作用下将横截面积为 A （平方毫米）的灰柱剪断时，灰柱最大的抗剪切强度 P 就等于 $N/2A$ （兆帕）。

3.2.5 微观物相分析

为了确定加热过程中样品内部物相具体发生了何种变化,需要对样品进行物相的定性分析,采用的方法是用前面所提到的加热和冷却的方法处理样品后,将其取出粉碎研磨,用玉泉校区测试中心 D/max-rA 型 X-射线衍射仪对样品进行物相定性分析。利用 X-射线确定晶体结构是利用 X-射线在晶体中所产生的衍射现象进行的。当一束 X-射线照射到晶体上时,每种晶体所产生的衍射花样都能反映出晶体内部的原子分布规律。衍射线的分布规律亦即衍射方向是由晶胞的大小、形状和位向决定的,而衍射强度则取决于原子在晶胞中的位置。当衍射现象与晶体结构之间建立起定性和定量的关系时就可以通过衍射现象来分析晶体内部物相结构的各种问题^[58]。由于渣样中含有各种成分,其 XRD 衍射图谱是其内部各种物相的衍射波的叠加,各成分对 X-射线的吸收或反射量是不同的,它不仅与矿物质含量有关,而且与矿物质本身结晶性好坏、混和物中其它矿物的存在有关。对同种矿物质,其衍射强度的变化可近似反映其含量的变化^[59],以此可以对其进行半定量的分析。

为了从微观角度研究观察样品的熔融烧结等行为,需要对不同温度下加热的样品进行微观形貌分析,采用的方法是从样品上选取少量渣样,用玉泉校区测试中心 SIRION 场发射扫描电子显微镜进行微观形貌观察。扫描电镜利用电子束作为照明源,电子束经过聚焦,变成极细(直径 5nm 以下)的电子探针,在试样表面作光栅状扫描,其高能电子与所分析试样物质相互作用,从而产生各种信息(主要有二次电子、背反射电子、俄歇电子、X-射线、阴极发光、吸收电子和投射电子等),而各种信息的强度的分布同试样的表面形貌、成分、晶体取向以及表面状态等因素有关,通过接收采集和处理这些信息,并利用计算机技术进行处理,便可以获得表述试样形貌的扫描电子象^[59]。



图 3-8 D/max-rA 型 X-射线衍射仪



图 3-9 扫描电子显微镜

第四章 煤灰中成分对熔融和结渣特性影响的研究

煤灰是一种多组分的混合物，没有一个固定的熔点，只有一个熔融的温度范围，煤灰熔融温度是评价动力用煤和气化用煤的重要指标，也是影响煤灰结渣特性的一个主要因素。煤灰在组分、含量、加热气氛等条件的改变下，熔融温度会发生变化。另外，上述因素以及加热温度的改变也会影响渣样的粘结程度，使得渣样的抗剪切强度随之而变化。为了进一步研究煤灰中成分对熔融和结渣特性的影响，本章用 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaCO_3 、 Na_2CO_3 替代煤灰中的成分进行模拟灰的配比，主要从灰熔点和渣样抗剪切强度两个指标来分析煤灰中成分在各种因素的改变下对熔融和结渣特性的影响。

4.1 原煤灰与模拟灰之间熔融行为的比较

为了比较模拟灰与真实煤灰之间的熔融行为的异同，特选取了新汶、神木、黄陵等三种典型煤种，其成分分别表现出 Al_2O_3 含量高、 CaO 和 Fe_2O_3 含量均高、以及 CaO 含量高的特征。按照第三章中提到的圆整方法，将 TiO_2 、 MgO 等成分除去，将煤灰成分中的 K_2O 合并至 Na_2O 中，将煤灰折合圆整为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 总量为 100% 的煤灰，然后用等质量比的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaCO_3 （折算）、 Na_2CO_3 （折算）替代其中的成分进行模拟灰配比。

图 4-1a、4-1b、4-1c 是这三种煤灰和对应的模拟煤灰在弱还原气氛下的熔融特性曲线。

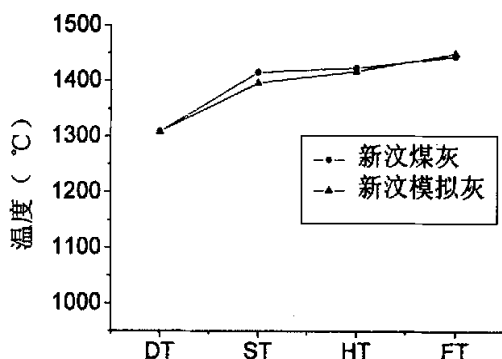


图 4-1a 新汶煤灰及对应模拟灰的熔融曲线

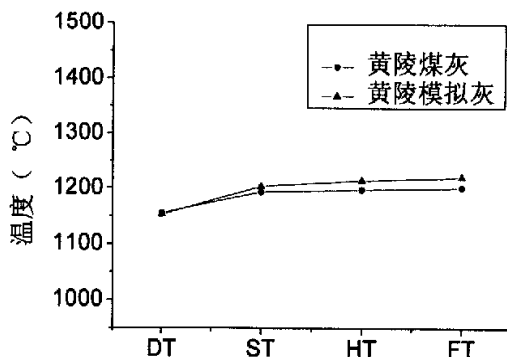


图 4-1b 黄陵煤灰及对应模拟灰的熔融曲线

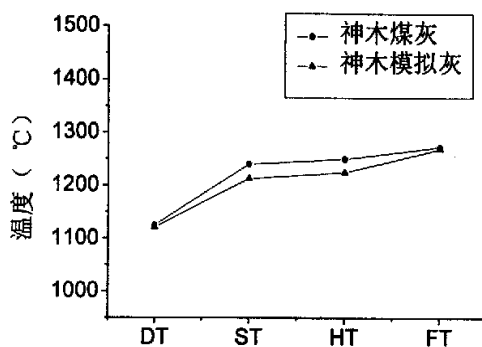


图 4-1c 神木煤灰及对应模拟灰的熔融曲线

以上三种是具有代表性的煤灰及其对应的模拟灰的熔融曲线,从它们的变形温度 DT、软化温度 ST、半球温度 HT 和流动温度 FT 之间的比较可以看出,煤灰与化学品替代的模拟灰熔融规律非常相似,我们可以利用这点进行结渣规律的研究。

4.2 煤灰中成分对熔融特性的影响

在新汶、神木、黄陵三种煤中,神木煤灰的灰熔点较低,灰中各种成分均有一定程度的含量,且和国内煤种的常见高值(表 3-2)都有一定间隔,便于在适当的范围内变换含量,因此最终选择神木煤灰作为基准进行模拟配灰。

4.2.1 SiO_2 对熔融特性的影响

为了研究 SiO_2 含量的变化对熔融特性的影响,以神木模拟灰为基础,在其余组分相对含量不变的情况下,将 SiO_2 的含量从 0 变化到高值 62% 进行模拟配灰,进行灰熔点的测量。

表 4-1 为 SiO_2 含量从 0 变化到高值的模拟配灰称量方案。

表 4-1 SiO_2 含量变化样品配比

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaCO_3	Na_2CO_3	备注
	0	20.81	8.89	18.64	5.33	SiO_2 含量降为 0
称重(g)	56.75	20.81	8.89	18.64	5.33	神木模拟灰
	70.57	20.81	8.89	18.64	5.33	SiO_2 含量由 56.75% 升至 62%

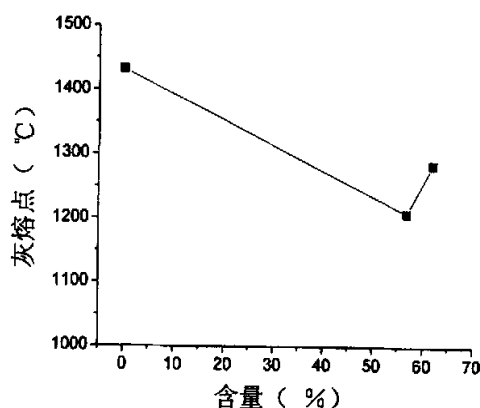
图 4-2 SiO_2 含量与灰熔点的关系曲线

图 4-2 是 SiO_2 含量与灰熔点的关系曲线,是可以清楚的看到,当模拟灰中不含 SiO_2 时灰熔点(软化温度 ST)很高。随着 SiO_2 含量的增加,灰样的软化温度逐渐降低,当 SiO_2 的含量进一步上升并超过一定比重时,软化温度又有上升的趋势。

SiO_2 本身的熔点高达 1716°C ,且属于酸性氧化物,理论上讲其含量越高则灰熔点越高。但是 SiO_2 本身具有双重作用,当其含量增加,生成无定型玻璃体 SiO_2 就多,灰渣软化提早,并易与金属氧化物反应生成熔点低的化合物或低共熔体,导致熔点下降,增加结渣的程度。与此同时,灰渣粘度增大,颗粒变形减慢,当 SiO_2 增大到一定程度后又会起到硅酸盐熔体的骨架作用,同时过多的高熔点 SiO_2 晶体的存在也会在一定程度上起到提高灰熔点的效果,有利于结渣的减轻。

4.2.2 Al_2O_3 对熔融特性的影响

为了研究 Al_2O_3 含量的变化对熔融特性的影响,以神木模拟灰为基础,在其余组分相对含量不变的情况下,将 Al_2O_3 的含量从 0 变化到高值 38% 进行模拟配灰,进行灰熔点的测量。

表 4-2 为 Al_2O_3 含量从 0 变化到高值的模拟配灰称量方案。

表 4-2 Al_2O_3 含量变化样品配比

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaCO_3	Na_2CO_3	备注
称重 (g)	56.75	0	8.89	18.64	5.33	Al_2O_3 含量降为 0
	56.75	20.81	8.89	18.64	5.33	神木模拟灰
	56.75	48.54	8.89	18.64	5.33	Al_2O_3 含量由 20.81% 升至 38%

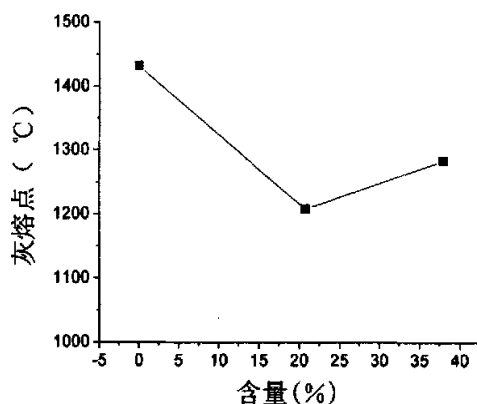
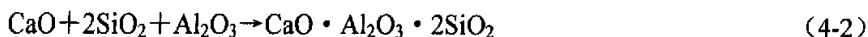
图 4-3 Al_2O_3 含量与灰熔点的关系曲线

图 4-3 所示,当模拟灰中不含 Al_2O_3 时,游离态 SiO_2 大量剩余,并且和 CaO 生成了熔点较高的硅灰石和假硅灰石,因此软化温度高达 1480°C 。当 Al_2O_3 含量略有增加,促进了钙长石的生成,钙长石属于硅铝酸盐矿物群,自身熔点较高,为 1553°C ,但它容易和其它硅酸盐产生低共熔现象^[33],使得灰样的软化温度逐渐降低。 Al_2O_3 含量超过一定比重后,软化温度又有上升趋势。煤中 Al_2O_3 在煤灰熔体中起骨架作用,含量越高越能阻碍熔体变形,而且 Al_2O_3 本身的熔点也高达 2030°C ,因此其含量增加使得软化温度增加的趋势十分明显,由于自然界的煤灰中几乎都含有 Al_2O_3 ,不存在 Al_2O_3 为 0 值的现象,所以熔点基本上都是随着 Al_2O_3 的含量增加而增加,对减轻结渣总是有利的。推测生成钙长石的反应为:





4.2.3 Fe_2O_3 对熔融特性的影响

为了研究 Fe_2O_3 含量的变化对熔融特性的影响,以神木模拟灰为基础,在其余组分相对含量不变的情况下,将 Fe_2O_3 的含量从 0 变化到高值 16% 进行模拟配灰,进行灰熔点的测量。

表 4-3 为 Fe_2O_3 含量从 0 变化到高值的模拟配灰称量方案。

表 4-3 Fe_2O_3 含量变化样品配比

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaCO_3	Na_2CO_3	备注
称重 (g)	56.75	20.81	0	18.64	5.33	Fe_2O_3 含量降为 0
	56.75	20.81	8.89	18.64	5.33	神木模拟灰
	56.75	20.81	17.35	18.64	5.33	Fe_2O_3 含量由 8.89% 升至 16%

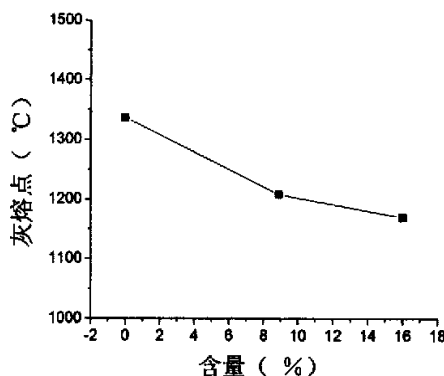
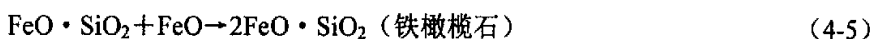
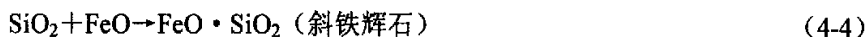
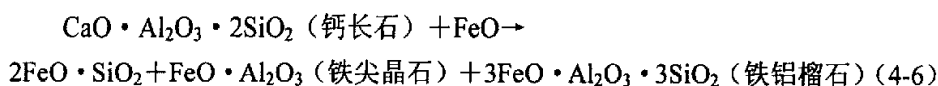


图 4-4 Fe_2O_3 含量与灰熔点的关系曲线

图 4-4 所示:随着 Fe_2O_3 含量的增加,软化温度单调降低。因为在高温弱还原气氛下,部分的 Fe^{3+} 离子被还原成为 Fe^{2+} 。 Fe^{3+} 离子的极性很高,是聚合物的构成者,能提高灰的熔融温度; Fe^{2+} 易于和熔体网络中未达到键饱和的 O^{2-} 相联接而破坏网络结构,降低样品的熔融温度^[62, 63]。研究同时表明:二价铁氧化物极易和 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等形成低共熔体而降低灰样的软化温度。 Fe_2O_3 含量小于 20% 时,每增加 1% Fe_2O_3 , ST 降低 18°C ^[33]。推测反应如下^[57]:





这里做了有关气氛的对比试验。图 4-5a 是与神木煤灰相对应的模拟灰样在弱还原和氧化性气氛下的熔融曲线,可以看出,氧化性气氛下的熔融温度要比弱还原气氛下高出很多,这和众多类似煤灰的气氛试验结果一致。图 4-5b 是配比模拟灰时去除 Fe_2O_3 , 在弱还原性和氧化性气氛下的熔融曲线,这次两者十分接近。经过 XRD 分析测试表明,在不含铁的情况下,弱还原性和氧化性气氛下生成物的组分基本一致。这进一步证明了煤灰在氧化性气氛下的熔点要普遍高于弱还原性气氛下的熔点,的确是因为 Fe 离子的不同价态引起的。

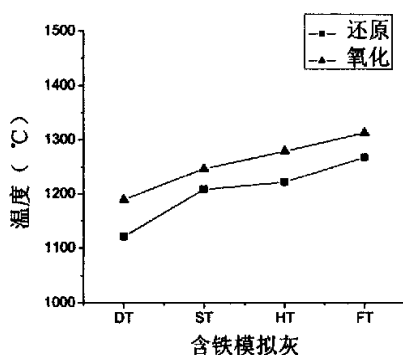


图 4-5a 含铁模拟灰的熔融特性

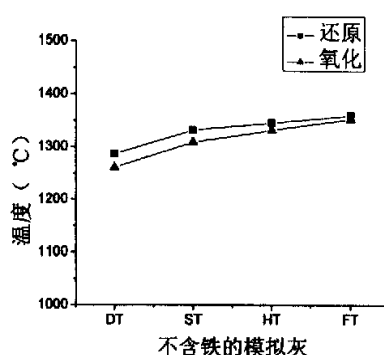


图 4-5b 不含铁模拟灰的熔融特性

4.2.4 CaO 对熔融特性的影响

为了研究 CaO 含量的变化对熔融特性的影响,以神木模拟灰为基础,在其余组分相对含量不变的情况下,将 CaO 的含量从 0 变化到高值 20% 进行模拟配灰,进行灰熔点的测量。

表 4-4 为 CaO 含量从 0 变化到高值的模拟配灰称量方案。

表 4-4 CaO 含量变化样品配比

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃	备注
称重 (g)	56.75	20.81	8.89	0	5.33	CaO 含量降为 0
	56.75	20.81	8.89	18.64	5.33	神木模拟灰
	56.75	20.81	17.35	40.40	5.33	CaO 含量由 10.44% 升至 20%

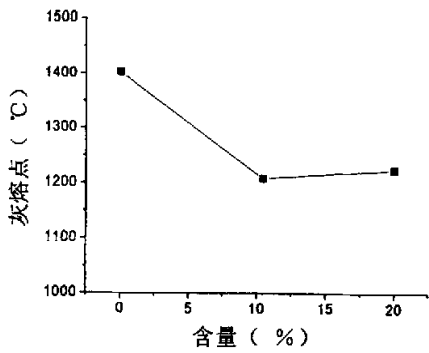


图 4-6 CaO 含量与灰熔点的关系曲线

CaO 本身熔点很高，但它属于碱性氧化物，有助熔作用，是形成低熔点共融体的重要组成部分。图 4-6 表明，随着 CaO 含量的从无到有，CaO 和 SiO_2 、 Al_2O_3 等反应生成钙长石，促进低熔点共融体的形成，样品软化温度逐步降低。当 CaO 含量继续增加时，剩余的 CaO 作为高熔点晶体大量存在而使软化温度有回升趋势。

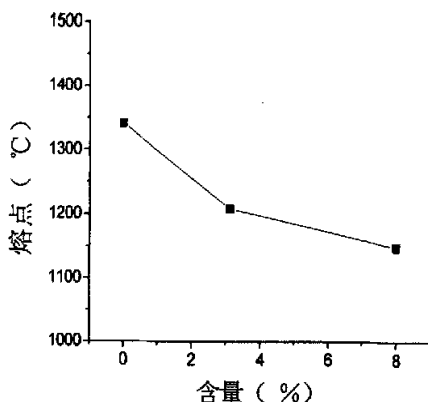
4.2.5 Na_2O 对熔融特性的影响

为了研究 Na_2O 含量的变化对熔融特性的影响，以神木模拟灰为基础，在其余组分相对含量不变的情况下，将 Na_2O 的含量从 0 变化到高值 8% 进行模拟配灰，进行灰熔点的测量。

表 4-5 为 Na_2O 含量从 0 变化到高值的模拟配灰称量方案。

表 4-5 Na_2O 含量变化样品配比

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaCO_3	Na_2CO_3	备注
称重 (g)	56.75	20.81	8.89	18.64	0	Na_2O 含量降为 0
	56.75	20.81	8.89	18.64	5.33	神木模拟灰
	56.75	20.81	8.89	18.64	14.40	Na_2O 含量由 3.12% 升至 8%

图 4-7 Na_2O 含量与灰熔点的关系曲线

Na 的化合物熔点低, 易于与灰样中的其它氧化物生成低熔点共熔体, 并且 Na^+ 的离子势较低, 能破坏煤灰中的多聚物, 降低熔化温度, 起助熔剂的作用^[3]。如图 4-7 所示, 随着 Na_2O 含量的增加, 样品的熔点逐步下降。据统计, 酸性灰渣中一般每添加 1% 的碱金属氧化物, 可使软化温度平均下降 17.7°C , 流动温度下降约 15.6°C ^[33]。

4.3 灰渣烧结特性概述

近年来, 广泛的基础试验表明, 受热面灰污粘结力大小与烧结强度密切相关。灰渣的烧结特性是研究锅炉受热面灰污不可忽视的一个非常重要的因素。烟温越高, 灰渣的强度就越高, 采用普通手段就越难清除, 危害就越大。因此, 国内外科研机构对灰渣的烧结特性越来越重视。

烧结就是固态粉末集合物加热后, 在低于其熔点或共熔点的高温下, 气孔排除, 体积收缩, 成为致密的具有一定强度的多晶体的过程。烧结可分为固相烧结和液相烧结两类。单一固相的烧结, 是最基本的烧结。而有液相参与并成为主要烧结机理的称为液相烧结。液相烧结的机理远比固相烧结复杂, 因为前者还与液相量、液相粘度、表面张力、液相对固相湿润情况以及固相在液相中的溶解度等因素有关。

4.3.1 烧结机理

任何系统都具有一个自发地由高能量状态向低能量状态变化的趋势, 粉状颗粒与大块物相比是处于能量高的不稳定状态, 因此粉状颗粒就有不断地减小其表

面积,释放其表面能以达到热力学稳定态的趋势,以使烧结连续进行和发展下去。粉状颗粒层的烧结,可看成是等径球体的聚合体的烧结。球体颗粒间的接触是点接触,比表面积大,系统具有较高的比表面能。当将颗粒加热到一定高的温度后,原子(离子)移动度增大,在未达到熔点之前颗粒发生一定的变形,彼此之间接触面积增大,颗粒界面之间的界面积减小,系统的界面能降低,表面能释放,与此同时就产生了颗粒的烧结。但是,要很好地完成烧结过程,必须具有足够高的温度作为动力。因为从热力学计算得知,粉状颗粒聚合体与烧结体的表面能之差比化学反应前后的能差小得多。

4.3.2 烧结过程

烧结过程可以分为初期、中期和后期三个阶段。烧结初期如图 4-8(1)至(2),此时质点迁移,颗粒之间的连接部位生长(颈部生长),颈部生长到一定程度后颈部变粗形成晶界,颗粒间的中心距离缩短。烧结中期(图 4-8(3)),晶界开始移动,晶粒逐渐生长,颗粒由球体逐渐过渡到多面体。烧结后期(图 4-8(4)),烧结进一步进行、发展,晶粒不断长大,最后两球形颗粒成为一完整多面体。

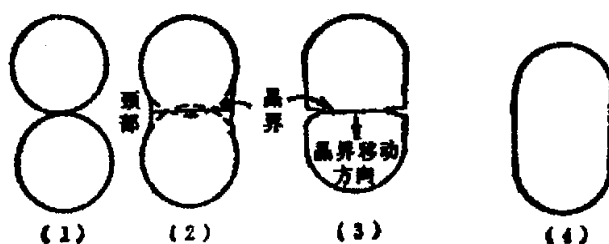


图 4-8 球形颗粒烧结过程示意

4.3.3 烧结过程中物质的迁移途径

烧结过程中颗粒连接颈部的不断生长主要依靠质点的迁移。物质的迁移(传质)有以下几种途径:流动传质(粘性流动和塑性流动)、扩散传质(表面扩散、体积扩散和界面扩散)、气相传质和溶解析出。下面以粘性流动传质为例说明物质迁移过程。

在液相含量多且液相粘度较低的烧结中,液相具有牛顿型流体的流动性质。粉末在高温下首先形成粘性流体,相邻颗粒相互靠近,中心距离减小,接触面积增大,形成细颈部,然后颗粒之间互相粘合,形成封闭的小气孔,在液相表面张力作用下由于粘性流动而密实(图 4-9)。从微观角度上讲,这种传质机理为:温度升高,空位数增加,离子通过空位进行迁移的数目也增加,在表面张力作用下,

离子依次占据相邻空位定向移动，近似于液体的粘滞流动。

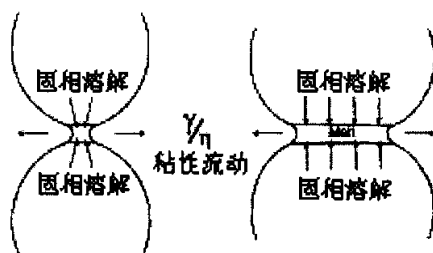
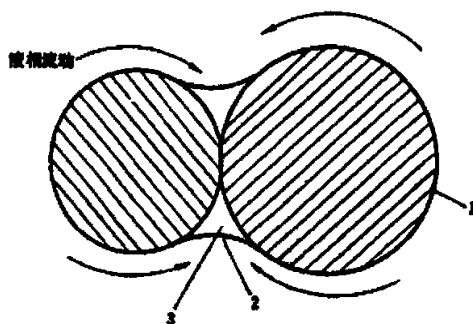


图 4-9 粘性流动传质过程示意

4.3.4 煤灰的烧结

煤灰的烧结、熔融和粘度特性是表征煤种沾污、结渣倾向的重要性质，影响到灰沉积物的形成、生长、强度发展及导热特性等许多方面，因此是一个重要的参数。一般认为，粘性流动、气化、凝结、表面浸润、晶格和晶界浸润等是导致颗粒间烧结的基本条件^[64]。锅炉灰渣烧结的生成机理，包括在表面张力作用下灰粒的变形，粘性流的作用和碱金属蒸气的凝结^[49]。灰渣表面有液相或熔融层存在时，烧结明显加快。灰粒的开始烧结温度通常低于煤灰变形温度，它主要是由粘性流动引起的。当外表面呈液相的两灰粒相接触时，由于表面张力的作用而缩小液面，使灰粒交界处液相的两端呈凹形烧结颈部，如图 4-10。煤灰烧结主要包括硫酸盐烧结和硅酸盐烧结。



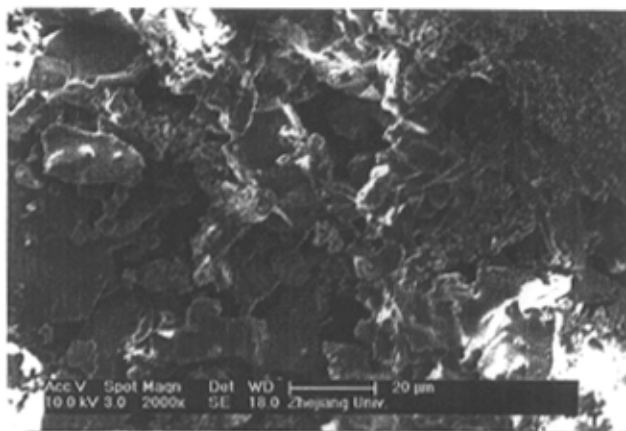
1—灰粒外表面，2—灰粒烧结颈部，3—导致烧结的液相

图 4-10 灰粒间的烧结

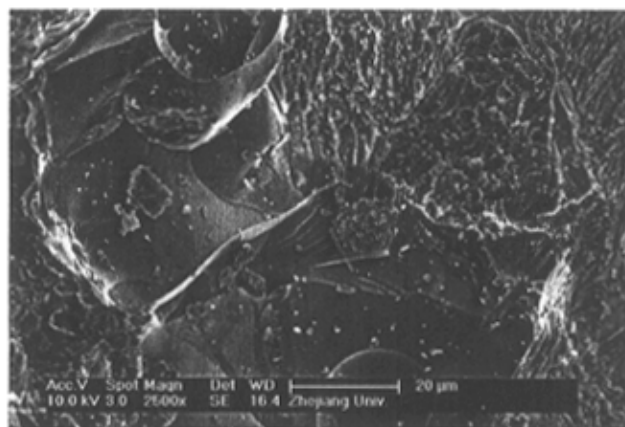
4.4 煤灰中成分对抗剪切强度的影响

4.4.1 神木模拟灰的烧结与抗剪切强度

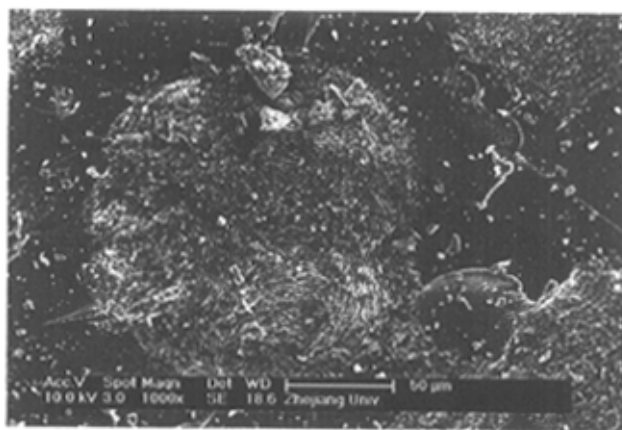
为了直观的观察灰样在不同温度下的微观形貌变化,采取的方法是将神木模拟灰装进镍坩锅中送入灰熔点炉内,在弱还原性气氛下分别加热至 1000℃、1100℃、1200℃、1300℃并恒温 1 小时后取出,用浙江大学玉泉校区测试中心 SIRION 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 进行微观形貌观察。



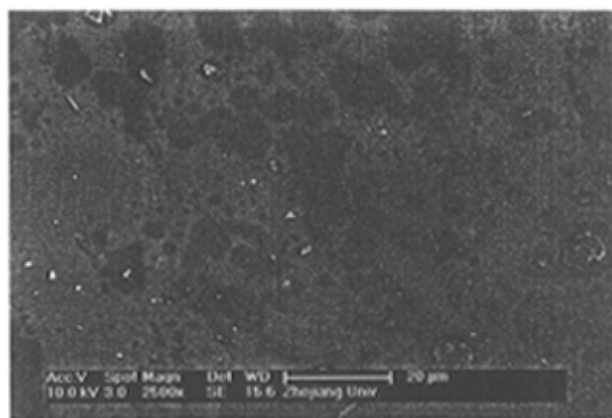
4-11a



4-11b



4-11c



4-11d

图 4-11 神木模拟灰在 1000~1300℃加热后的 SEM 照片

上面一系列图中, 4-11a 是样品在 1000℃加热后放大 2000 倍的 SEM 照片, 可以看出, 此时样品灰粒间连接松散, 空隙很多。图 4-11b 则是样品 1100℃加热后放大 2500 倍的 SEM 照片, 此时样品烧结现象已经比较明显, 松散的灰粒间出现致密的粘结物质, 说明 1100℃高温下已经出现不少的液相。到如图 4-11c 所示, 即样品加热到 1200℃后放大 1000 倍的 SEM 照片, 可以看出, 样品已经大部分变成致密的烧结体, 中间还有部分灰粒嵌入其中, 1200℃已经接近样品的软化温度, 因此液相量明显增多。到 1300℃时, 样品已经完全熔融, 图 4-11d 为样品 1300℃加热后放大 2500 倍的 SEM 照片, 可以看出, 此时样品已经完全变成致密的烧结体。

为了有效的对比不同样品在不同温度下的烧结结渣情况,我们将这个过程进行量化处理。采用的方法是根据需要配比模拟灰,用阿拉伯树胶溶液调和后在适当压力下于灰模中制成灰柱,在弱还原气氛中加热至所需温度后恒温 1 小时,取出冷却后进行灰柱抗剪切强度的测量。采用的设备和具体的测量方法见第三章。

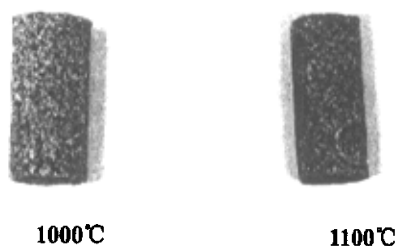


图 4-12 神木模拟灰不同温度下加热的灰柱

神木模拟灰在 1000℃ 和 1100℃ 温度下加热 1 小时后的灰柱如图 4-12 所示,其抗剪切强度分别为由 1000℃ 下的 2.917 MP 增加至 1100℃ 的 5.350 MP, 在 1200℃ 的时候,样品达到熔融温度,此时灰柱出现大量液相而弯曲变形,抗剪切强度已无法测量,剪切强度的变化如图 4-13 所示。

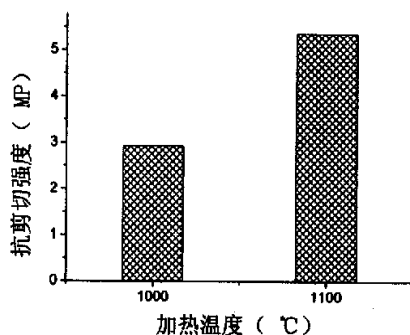


图 4-13 神木模拟灰柱抗剪切强度与加热温度的关系

4.4.2 SiO₂ 对抗剪切强度的影响

为了研究 SiO₂ 含量的变化对样品抗剪切强度的影响,在神木模拟灰的基础上将 SiO₂ 的含量从 0 变到国内煤种常见的高值 62% 进行配灰,用前面提到的方法做成灰柱加热处理后如图 4-14a、4-14b 所示。



图 4-14a SiO_2 含量为 0 的模拟灰在不同温度加热下的灰柱

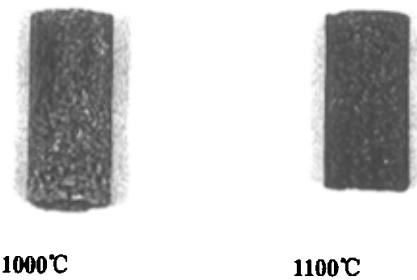


图 4-14b 高 SiO_2 模拟灰在不同温度加热下的灰柱

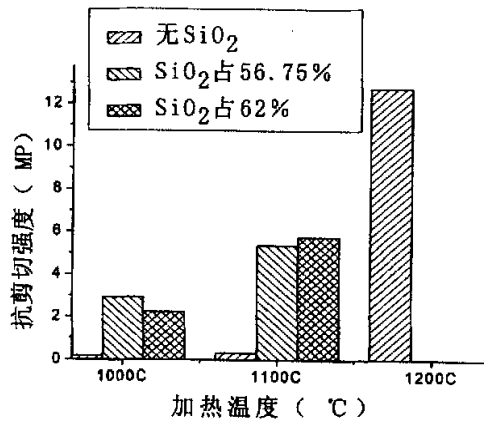


图 4-15 SiO_2 含量变化时抗剪切强度与加热温度的关系

从图 4-15 可以看出，随着温度的升高，所有样品的抗剪切强度都有上升的趋势，不过增长的速度明显不同。

不含 SiO_2 的样品熔点高达 1432°C ，在 1000°C 、 1100°C 的情况下液相量很少，灰粒间结合力较弱，抗剪切强度很低；在 1200°C 的时候则有大幅度上升，此时样品反应加速，出现较多液相，样品抗剪切强度突升；到 1300°C 时灰柱出现大

量液相而弯曲变形，抗剪切强度已无法测量。

而 SiO_2 含量为 56.75% 和 62% 的样品在 1000℃ 时烧结程度就比较明显，表现出一定的抗剪切强度，并随温度升高而增高，在 1200℃ 时已经有较多的液相出现，样品弯曲变形严重，剪切强度无法测量。

SiO_2 含量的增多，促进了样品中钙长石等硅铝酸盐的生成，由于硅铝酸盐矿物群间能产生低共熔现象，使得部分样品在较低温度下就出现熔融，因此， SiO_2 含量在一定范围内增加时，有利于结渣的产生。如果高熔点游离态的 SiO_2 晶体含量过多，则使得整体灰熔点上升，不利于结渣的形成。

4.4.3 Al_2O_3 对抗剪切强度的影响

为了研究 Al_2O_3 含量的变化对样品抗剪切强度的影响，在神木模拟灰的基础上将 Al_2O_3 的含量从 0 变到国内煤种常见的高值 38% 进行配灰，用前面提到的方法做成灰柱加热处理后如图 4-16a、4-16b 所示。

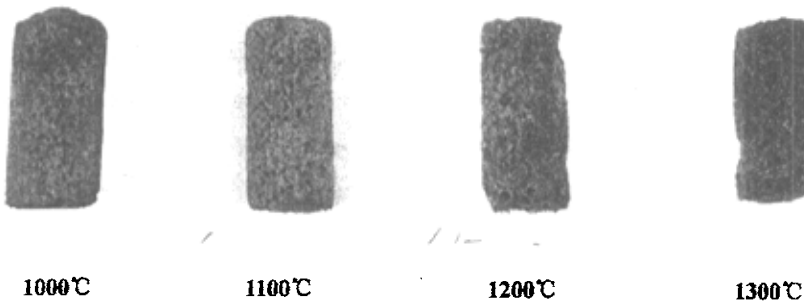


图 4-16a Al_2O_3 含量为 0 的模拟灰在不同温度加热下的灰柱

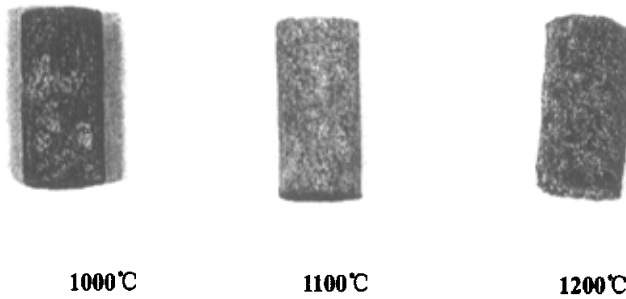


图 4-16b 高 Al_2O_3 模拟灰在不同温度加热下的灰柱

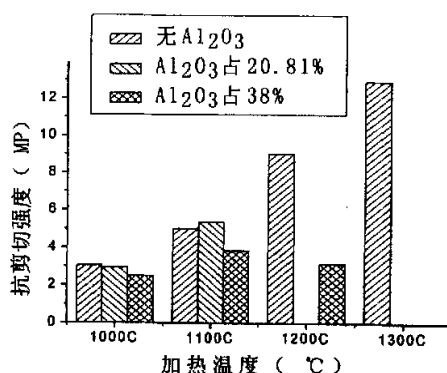


图 4-17 Al₂O₃ 含量变化时抗剪切强度与加热温度的关系

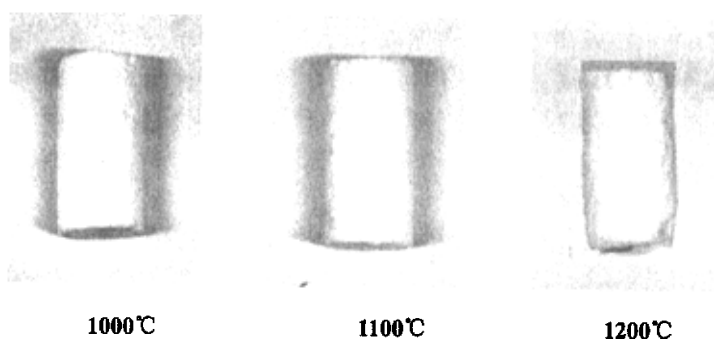
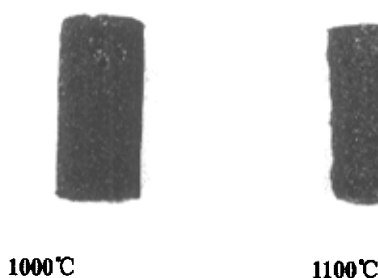
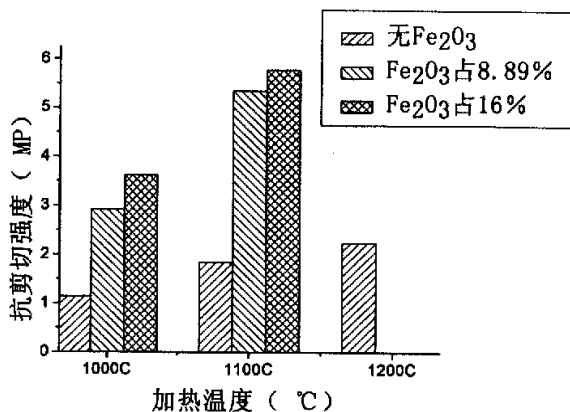
从图 4-17 可以看出, 在 1000℃~1300℃的变化过程中, 无 Al₂O₃ 和含 Al₂O₃ 20.81% 的样品的烧结程度都在增加, 抗剪切强度逐渐升高, 只有含 Al₂O₃ 为 38% 的样品在 1200℃时的抗剪切强度有所下降。

到 1200℃时, 含 Al₂O₃ 为 20.81% 的样品熔点较低, 已经出现大量液相而导致灰柱变形, Al₂O₃ 含量为 38% 的样品因熔点较高, 在 1300℃才出现这种情况。

不含 Al₂O₃ 的样品, 在加热过程中产生了高熔点的硅灰石、假硅灰石和 SiO₂ 等, 导致样品的熔点较高, 不容易产生液相。当样品中加入了 Al₂O₃ 的时候, 就成生了容易产生低共熔现象的钙长石, 因此在较低温度下就产生了较多的液相, 使得样品的抗剪切强度有所增加。当样品中含 Al₂O₃ 过多的时候, Al³⁺ 离子在煤灰熔体中起骨架作用, 其含量越高越能阻碍熔体变形, 提高软化温度, 阻碍液相的产生, 因此使得其抗剪切强度有所下降。一般来说, Al₂O₃ 越高, 样品的抗剪切强度就会越低。

4.4.4 Fe₂O₃ 对抗剪切强度的影响

为了研究 Fe₂O₃ 含量的变化对样品抗剪切强度的影响, 在神木模拟灰的基础上将 Fe₂O₃ 的含量从 0 变到国内煤种常见的高值 16% 进行配灰, 用前面提到的方法做成灰柱加热处理后如图 4-18a、4-18b 所示。

图 4-18a Fe_2O_3 含量为 0 的模拟灰在不同温度加热下的灰柱图 4-18b 高 Fe_2O_3 模拟灰在不同温度加热下的灰柱图 4-19 Fe_2O_3 含量变化时抗剪切强度与加热温度的关系

在图 4-19 中可以很明显的看到，随着温度的升高，所有样品的抗剪切强度都在增大。在同样温度下， Fe_2O_3 含量高的样品粘结程度也越大，表现为抗剪切强度随着 Fe_2O_3 的含量的增加而增加。在 1200°C ， Fe_2O_3 含量为 8.89% 和 16% 的样品已经产生大量液相而使灰柱变形。

Fe^{3+} 在高温下弱还原性气氛中被还原成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 破坏硅酸盐熔体网络结构, 极易和 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等形成低共熔体而降低灰样的熔融温度, 使得样品在较低温度下就出现较多的液相量, 加重灰样粘结程度, 增加样品的抗剪切强度。煤灰中若 Fe 含量较高, 则是其容易产生结渣的主要原因之一。

4.4.5 CaO 对抗剪切强度的影响

为了研究 CaO 含量的变化对样品抗剪切强度的影响, 在神木模拟灰的基础上将 CaO 的含量从 0 变到国内煤种常见的高值 20% 进行配灰, 用前面提到的方法做成灰柱加热处理后如图 4-20a、4-20b 所示。

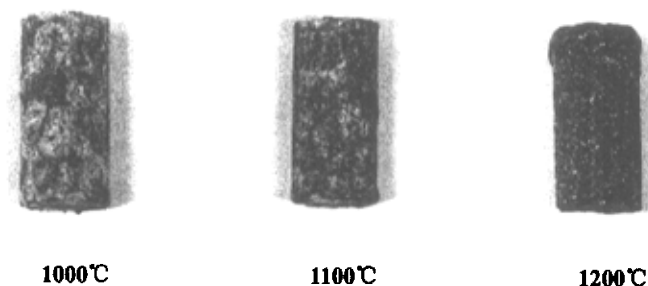


图 4-20a CaO 含量为 0 的模拟灰在不同温度加热下的灰柱

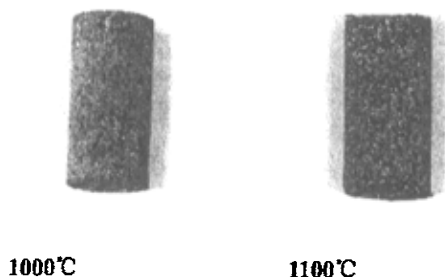


图 4-20b 高 CaO 模拟灰在不同温度加热下的灰柱

图 4-21 为 CaO 含量变化时抗剪切强度与加热温度的关系。可以看到, 所有样品的抗剪切强度都是随温度的升高而增强。

1000°C 的时候, 样品之间的烧结程度均不高, 而且 CaO 本身烧结能力较弱, 因此 CaO 含量较高的 20.44% 的样品比较松散, 抗剪切强度很小。1100°C 的时候, 含 CaO 10.44% 的样品出现较多液相量, 烧结程度增强, 抗剪切强度大增, 含钙 20% 的样品抗剪切强度也有所上升。1200°C 的时候, 所有含 CaO 的样品都已充

分反应, 出现大量液相, 圆柱严重变形, 而不含 CaO 的样品熔点较高, 灰柱抗剪切强度仍在缓慢增加。

不含钙的样品中 SiO_2 和 Al_2O_3 含量较多, 这两种高熔点的物质只有在很高温下才能发生固相反应, 只是随着温度的上升, 样品在 Fe^{3+} 、 Na^+ 的作用下出现少量液相, 因此抗剪切强度增长比较缓慢。在神木模拟灰中, CaO 含量增多, 和 SiO_2 、 Al_2O_3 等反应生成钙长石, 与其它硅酸盐矿物一起产生低共熔现象, 导致在温度较低的情况下就能出现相当的液相量, 因此其抗剪切强度增长最快。而含量过多的 CaO 是明显的抑制烧结过程^[65]的, 因此其抗剪切强度一直小于同温度下 CaO 含量较低的样品。

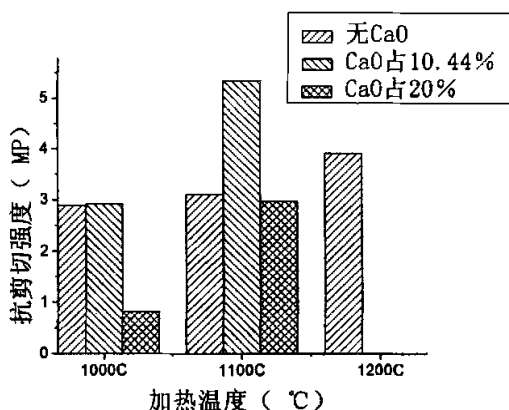


图 4-21 CaO 含量变化时抗剪切强度与加热温度的关系

4.4.6 Na_2O 对抗剪切强度的影响

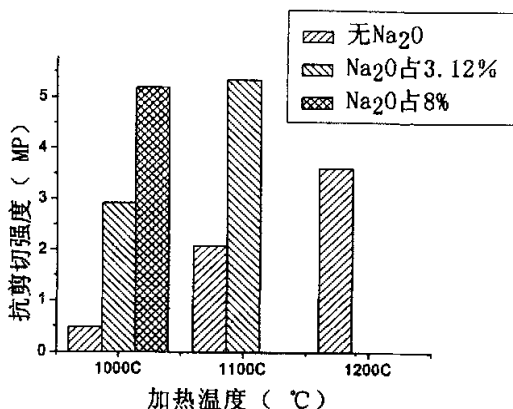
为了研究 Na_2O 含量的变化对样品抗剪切强度的影响, 在神木模拟灰的基础上将 Na_2O 的含量从 0 变到国内煤种常见的高值 8% 进行配灰, 用前面提到的方法做成灰柱加热, 处理后灰柱如图 4-22a、4-22b 所示。



图 4-22a Na_2O 含量为 0 的模拟灰在不同温度加热下的灰柱



1000℃

图 4-22b 高 Na_2O 模拟灰 1000℃加热后的灰柱图 4-22 Na_2O 含量变化时抗剪切强度与加热温度的关系

上图可以很明显的看出, 同样成分下样品抗剪切强度随温度升高而增强; 同样温度下样品抗剪切强度随着 Na_2O 含量的增加而增加。在 1100℃ 的时候, Na_2O 含量为 8% 的样品已经出现大量液相而弯曲变形, 1200℃ 时 Na_2O 占 3.12% 的样品也出现了同样的情况。不含 Na_2O 的样品熔点较高, 随着加热温度的上升, 样品的抗剪切强度随之增加。

Na_2O 属于碱金属, 其对灰样烧结的影响是单调的。 Na^+ 有破坏硅酸盐网链结构的特性, 属助熔剂, 其大量存在使得高熔点游离态的 SiO_2 转变成为无定型的玻璃态而软化, 并使得容易产生低共熔现象的硅酸盐矿物群加快出现, 因此, 高 Na_2O 模拟灰在较低的温度下就产生大量的液相而烧结, 剪切强度在同温度下的样品中最高。

4.5 影响锅炉受热面灰污烧结的因素^[2]

锅炉受热面灰污烧结的危害很大,其原因是多方面的,根据前面的试验以及众多学者的研究,一般来讲,影响烧结强度的因素主要有煤灰成分、烧结温度和烧结时间^[1]以及炉内气氛等。

(1) 灰渣中化学成分的影响。研究表明,影响烧结强度的矿物成分主要是碱金属和碱土金属,其中最主要的是 Na 和 Ca。我国电厂用煤的煤灰和飞灰烧结强度测定与煤灰成分对比分析的结果表明,钠具有增高烧结强度的作用,而钙则明显地抑制烧结过程。挥发的碱金属成分在凝结过程中,颗粒的接触面积增大,并有时伴随着液相的存在,从而促进了烧结。因此,挥发性的碱金属钠是增加灰污烧结的决定性因素。在不同钙钠摩尔比的煤种中,当烧结温度超过一定值时,低钙高钠煤灰的烧结强度最高,随烧结温度的升高增长最快,其次为中钙中钠煤灰,而高钙低钠煤灰具有最小的烧结强度。在钙钠摩尔比接近的煤灰中,烧结强度随烧结温度的升高增长速率最快的是低钙低钠煤灰,其次为中钙中钠煤灰,最慢的是高钙高钠煤灰。

(2) 烧结温度的影响。温度是灰渣产生烧结粘附力的根本条件,对烧结强度的影响很大。提高烧结温度,烧结强度呈指数规律增加。研究表明,一般烧结温度每升高 50℃,烧结强度增加近 5 倍。

(3) 烧结时间的影响。烧结时间对烧结强度的影响也较大。在相同的烧结温度下,不同的烧结时间可使烧结强度相差好多倍。长时间的烧结形成坚硬沉积层,吹灰难以去除。因此,为保持受热面清洁,及时地进行吹灰,特别是在受热面灰渣层具有较强烧结特性的情况下,加强吹灰效能,以减小烧结时间的影响是非常重要的。

(4) 气氛的影响。在相同温度下还原性气氛的灰渣层粘度比氧化性气氛的要低,更易烧结,烧结强度更高。有资料报道,两种不同气氛带来炉内结渣速度相差 5~10 倍。

此外,飞灰粒径对烧结也有一定的影响。粒径小,烧结温度低,反之则高。

第五章 灰成分加热过程中物相转变的分析研究

由上一章的试验可以看出,灰样的组分和含量以及周围的气氛对灰样熔融特性的影响是非常明显的,上述因素以及加热温度等,也对样品的结渣程度有着较大的影响。其中,灰样中成分在加热过程中的物相转变是决定其熔融和结渣特性的内在原因,因此有必要对此转变过程进行分析和研究。

采用的方法是:根据需要配比模拟灰样,将其放置在镍坩锅内,送入灰熔点炉后用封碳法制造所需要的弱还原性气氛,按照灰熔点测量的速率升温,在 1000℃到软化温度之间,每隔 100℃恒温 1 小时使样品充分反应后迅速取出,放入有流动氮气保护的容器中快速冷却,以保持原有矿物组成。样品取出后粉碎研磨,用 D/max-rA 型 X-射线衍射仪对样品进行物相定性分析。

渣样的 XRD 衍射图谱由其内部各种物相的衍射波叠加而成。渣样中各种成分对 X-射线的吸收或反射量是不同的,它不仅与矿物质含量有关,而且与矿物质本身结晶性好坏、混和物中其它矿物的存在有关,但对同种矿物质来说,其衍射强度的变化可近似反映含量的变化。据此,我们通过对特定成分衍射强度的变化近似的对其进行半定量的分析。

5.1 神木模拟灰加热过程中的物相分析

按照 3.2.2 中介绍的模拟灰配比方法,去除 TiO_2 、 MgO 等含量低影响小的成分,把 K_2O 合并至 Na_2O 中,最终将神木煤灰的成分圆整为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 总含量为 100% 的煤灰,设其总重量为 100g,以此为基准,用 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaCO_3 (折算后)、 Na_2CO_3 (折算后) 等来替代煤灰中相应的化学成分组成模拟灰样。

表 5-1 神木模拟灰的配比过程

成分及说明	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O
圆整后神木煤灰各成分含量 %	56.75	20.81	8.89	10.44	3.12
模拟灰配比成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaCO_3	Na_2CO_3
模拟灰配比重量 g	56.75	20.81	8.89	18.64	5.33

图 5-1 是神木煤灰模拟灰在 1000℃、1100℃、1200℃、1300℃加热下的 XRD 图谱。

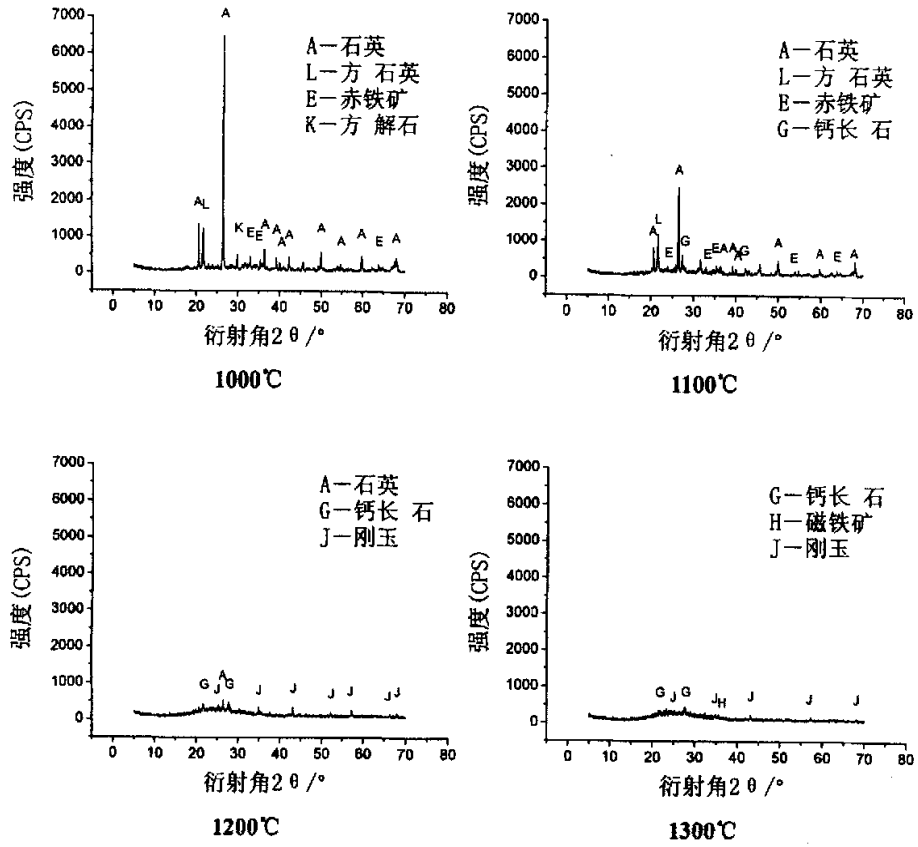


图 5-1 神木模拟灰在不同温度下加热的 XRD 图谱

样品在 1000℃ 的时候, 主要物相为石英 (Quartz: SiO_2)、方石英 (Cristobalite: SiO_2)、赤铁矿 (Hematite: Fe_2O_3) 和少量的残存的方解石 (Calcite: CaCO_3)。当加热至 1100℃ 后, 方解石完全消失, 同时产生一些钙长石 (Anorthite: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)。在 1200℃ 的时候也即接近此灰样的软化温度时, 赤铁矿和方石英的衍射峰几乎完全消失, 同时出现了少量的刚玉 (Corundum: Al_2O_3) 衍射峰; 1300℃ 时样品几乎已经全部熔融, 呈玻璃态存在, 只残存少量刚玉和钙长石, 同时出现了少量的磁铁矿。

图 5-2 是神木煤模拟灰在不同温度加热下各种物相衍射强度的变化。

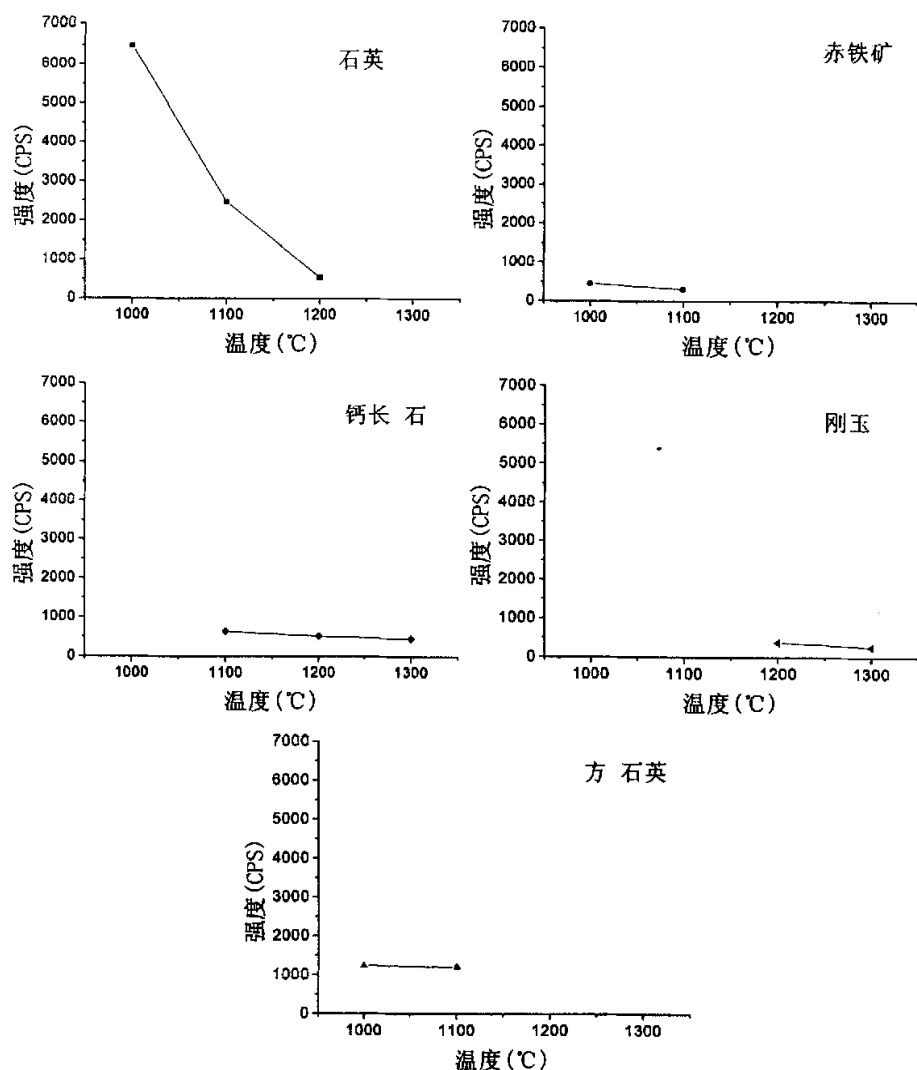
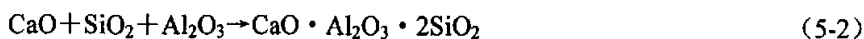


图 5-2 神木模拟灰中各种物相的衍射强度与加热温度的关系

可以很明显的看出石英的含量是随温度的升高而降低的,一部分转化为玻璃态,一部分和 Al_2O_3 生成钙长石,一部分转化成为方石英,随着温度的升高,方石英最终也转化为玻璃态。

钙长石在 1100°C 左右生成,其衍射强度随温度升高而降低。钙长石本身熔点较高,为 1553°C ,但在一定的范围内,硅酸盐矿物群之间极易发生低共熔现象而使灰熔点降低^[33]。(见图 5-3)

钙长石的生成反应:



赤铁矿的衍射峰在逐渐减少, 1200℃时已不可见, 一部分被还原成磁铁矿在 1300℃左右略微显现, 一部分转化成为二价铁离子融入到玻璃态中^[32, 61]。



熔点高达 2030℃的游离态刚玉在 1200℃出现, 其含量随温度升高而降低。

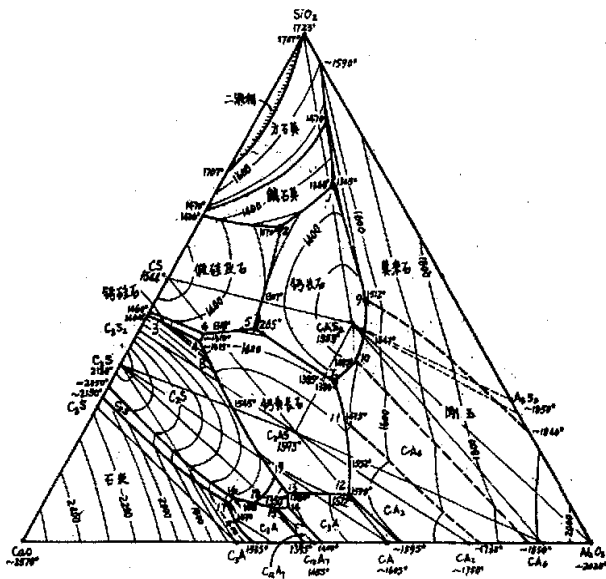


图 5-3 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系统相图

5.2 SiO₂在灰样物相转变过程中的作用

在 5.1 中神木模拟灰的基础上, 将 SiO₂ 的含量增至国内煤种的常见高值 62%, 其余成分相对含量不变来进行配灰, 研究 SiO₂ 含量的增加时, 样品在加热过程中的物相转变到底发生何种变化。

表 5-2 高 SiO₂ 模拟灰配比

神木模拟灰配比成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃
神木模拟灰配比重量 g	56.75	20.81	8.89	18.64	5.33
高 SiO ₂ 模拟灰配比重量 g	70.57	20.81	8.89	18.64	5.33

由上一章的试验可知, 当 SiO₂ 含量在神木模拟灰的基础上升高至 62% 的时候, 熔点也由 1213℃升高至 1284℃, 以下是样品在 1000℃、1100℃、1200℃、1250℃ (灰熔点附近) 温度下加热的 XRD 图谱。

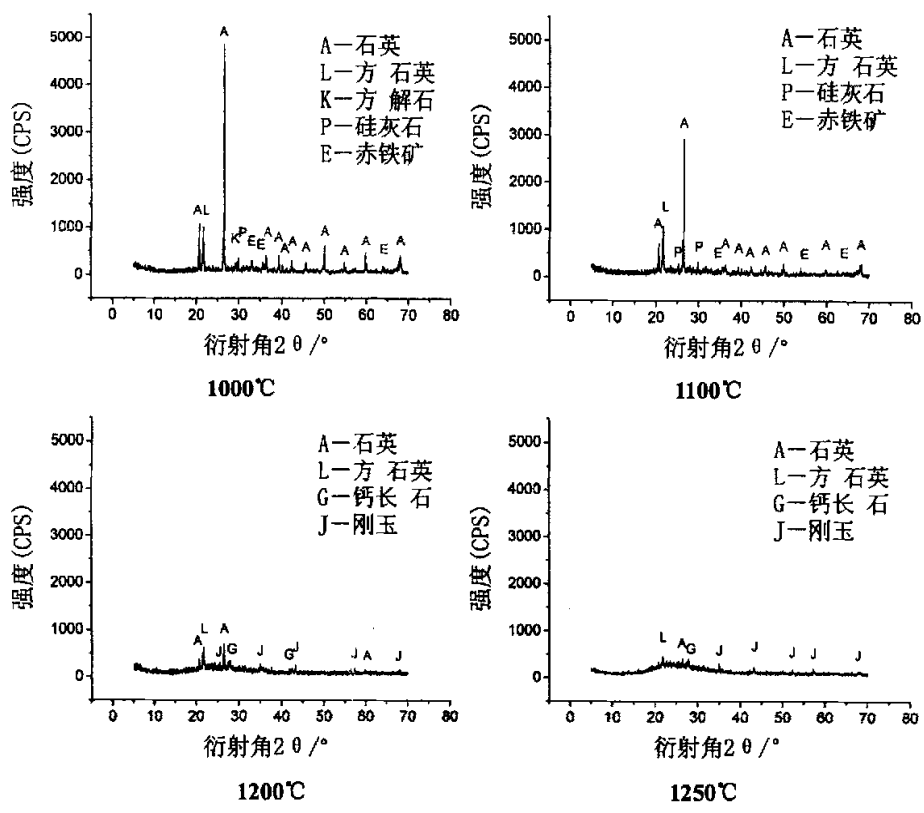
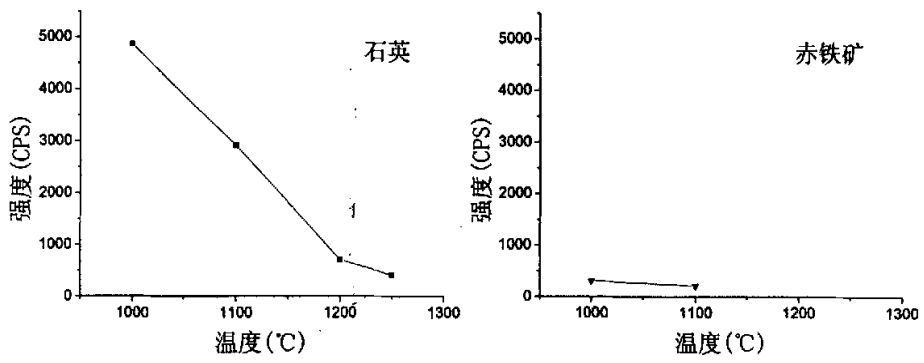
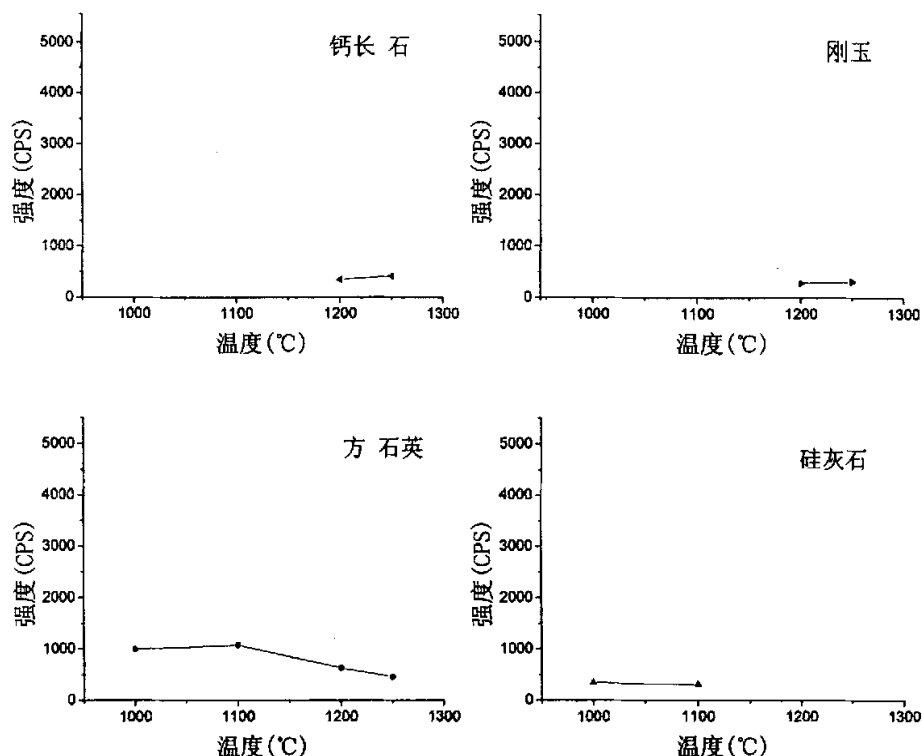


图 5-4 高 SiO_2 模拟灰不同温度下加热的 XRD 图谱

由图 5-4 可以看出, 样品在 1000°C 时的主要物相有石英、赤铁矿、方石英、硅灰石 (Wollastonite: CaSiO_3) 以及少量的方解石等。加热至 1100°C 后方解石完全消失, 其它主要物相没有改变, 只是衍射强度发生了一些变化。1200°C 时赤铁矿和硅灰石已经消失, 出现一些钙长石和刚玉的衍射峰。在 1250°C, 也是此模拟灰的软化温度附近时, 石英、方石英的衍射强度都已经变弱, 钙长石和刚玉的衍射强度稍有增强。文中提到的各种物相的衍射强度变化如图 5-5 所示。



图 5-5 高 SiO_2 模拟灰中各种物相的衍射强度与加热温度的关系

由图 5-5 可以看出, 石英的衍射强度随温度的升高而降低的; 赤铁矿的衍射峰在逐渐减弱, 1200°C 时已不可见; 游离态刚玉在 1200°C 出现, 其含量随温度升高而降低。这三种物相的变化规律与神木模拟灰一致。

SiO_2 增加至 62% 后带来的变化是: 在 1000°C、1100°C 时出现了硅灰石的衍射峰; 并且钙长石衍射峰由神木模拟灰的 1100°C 推迟至 1200°C 出现。

生成硅灰石的反应为: $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$ (5-4)

另外, 在 1200°C 以上时, 石英和方石英的衍射峰依然存在, 其衍射强度明显高于同温度下神木模拟灰中石英和方石英衍射强度, 这两种熔点都超过 1500°C 的石英的存在, 使得 SiO_2 增加后样品的灰熔点有所提升。

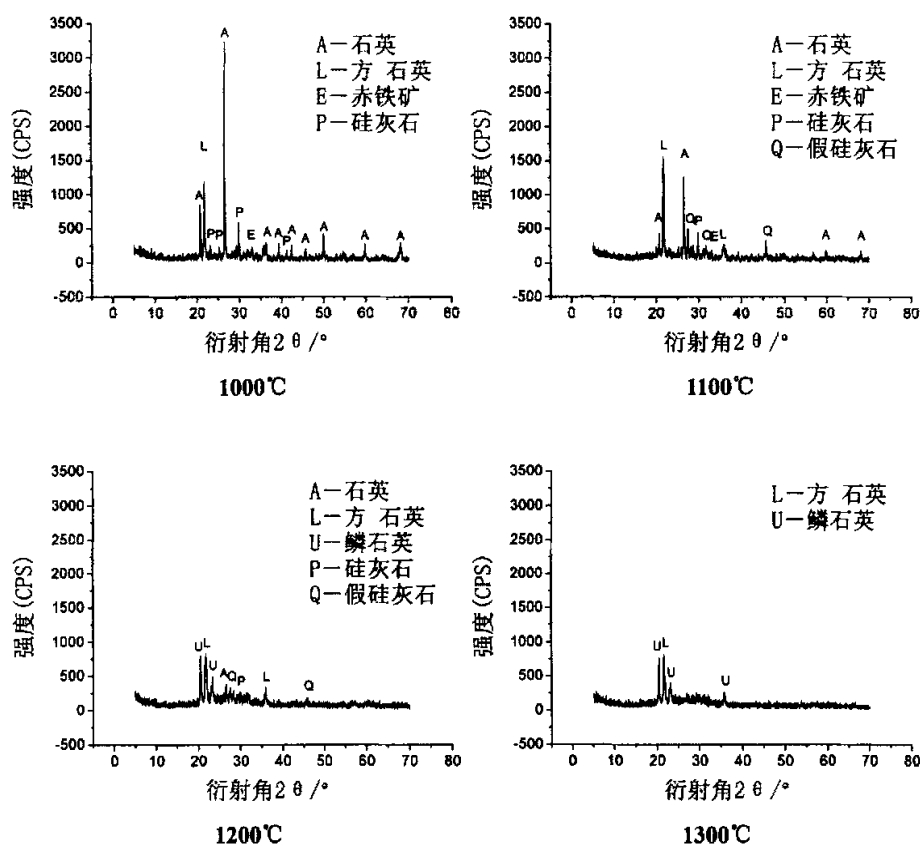
5.3 Al_2O_3 在灰样物相转变过程中的作用

(1) 为了研究 Al_2O_3 在物相转变过程中的作用, 首先在神木模拟灰的基础上, 将 Al_2O_3 去掉, 其余成分间相对含量不变进行模拟配灰, 研究在不含 Al_2O_3 的情况下, 样品在加热过程中的物相转变到底发生何种变化。

表 5-3 不含 Al_2O_3 模拟灰配比

神木模拟灰配比成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaCO_3	Na_2CO_3
神木模拟灰配比重量 g	56.75	20.81	8.89	18.64	5.33
无 Al_2O_3 模拟灰配比重量 g	56.75	0	8.89	18.64	5.33

在上一章的试验中, 不含 Al_2O_3 的情况下样品的灰熔点高达 1480°C , 下图是不含 Al_2O_3 的模拟灰在 1000°C 、 1100°C 、 1200°C 、 1300°C 温度下加热的 XRD 图谱。

图 5-6 不含 Al_2O_3 模拟灰在不同温度下加热的 XRD 图谱

如上图 5-6 所示, 不含 Al_2O_3 的情况下, 模拟灰在 1000°C 时的主要物相有石英、硅灰石、方石英和赤铁矿。至 1100°C 时, 以上物相都还存在, 并在此基础上出现了假硅灰石 (Pseudowollastonite: $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$) 的衍射峰。1200°C 时, 赤铁矿衍射峰基本消失, 鳞石英衍射峰出现。至 1300°C 时, 硅灰石、假硅灰石、方石英的衍射峰都消失了, 只剩下鳞石英和方石英。

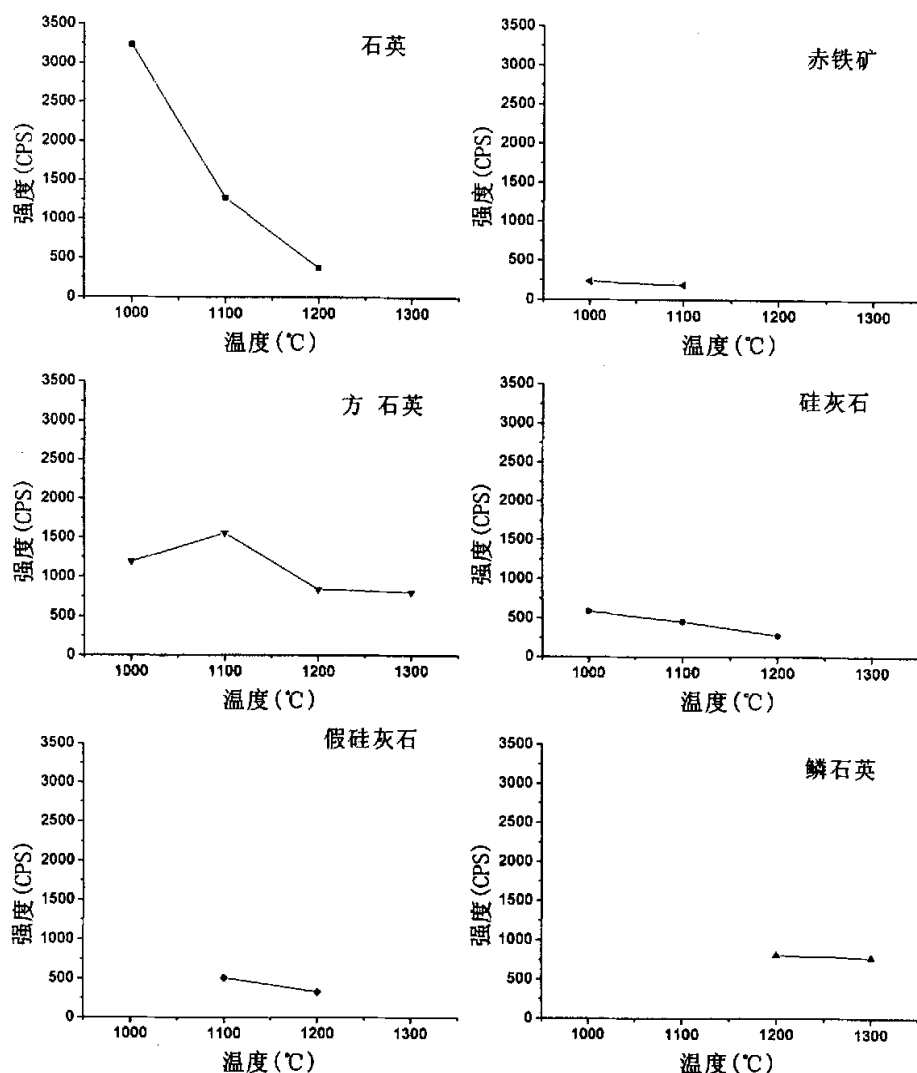


图 5-7 不含 Al_2O_3 模拟灰中各种物相的衍射强度与加热温度的关系

图 5-7 为不含 Al_2O_3 的模拟灰中各种物相的衍射强度与加热温度的关系，可以看出，不含 Al_2O_3 的模拟灰中，石英的含量随着温度的升高而降低；赤铁矿的衍射峰在逐渐减弱，1200°C 时已不可见。这和神木模拟灰中石英和赤铁矿的物相转变规律是类似的。

没有 Al_2O_3 还使得参与反应的 SiO_2 大量剩余，1100°C 时方石英的衍射强度比神木模拟灰此温度下方石英的衍射强度大为增强，并且在 1200°C 和 1300°C 的时候仍有衍射峰存在；在 1200°C 和 1300°C 的时候部分石英也转变成了鳞石英，呈现出显著的衍射峰。高熔点游离态石英的存在也使不含 Al_2O_3 的模拟灰的灰熔点

得到了明显的提高。

由于不含 Al_2O_3 ，因此没有生成钙长石等硅铝酸盐矿物群，而此矿物群正是产生低共熔现象降低灰熔点的重要物质。没有 Al_2O_3 的参与，也使得石英与 CaO 充分反应，生成了多种硅酸钙类矿物如硅灰石、假硅灰石等。

生成假硅灰石的反应为： $3\text{CaO} + 3\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ (5-5)

硅灰石和假硅灰石的熔点较高，都为 1540°C ，由 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 相图可以看到，它们和 SiO_2 之间最低的共熔温度也在 1400°C 以上，这也是不含 Al_2O_3 的模拟灰比神木模拟灰熔点提高的原因之一。

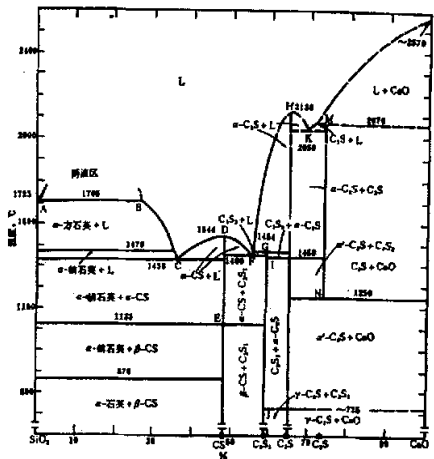


图 5-8 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统相图

(2) 为了研究高 Al_2O_3 含量的灰样的熔融和结渣特性，在神木模拟灰的基础上将 Al_2O_3 的含量增至国内煤种的常见高值 38%，其余成分相对含量不变，研究 Al_2O_3 的含量增加时，样品在加热过程中的物相转变到底发生何种变化。

表 5-4 高 Al_2O_3 模拟灰配比

神木模拟灰配比成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaCO_3	Na_2CO_3
神木模拟灰配比重 g	56.75	20.81	8.89	18.64	5.33
高 Al_2O_3 模拟灰配比重 g	56.75	48.54	8.89	18.64	5.33

由上一章的试验可知，当 Al_2O_3 的含量在神木模拟灰的基础上增至 38% 时，熔点也相应的由 1215°C 升高至 1370°C ，图 5-9 是高 Al_2O_3 含量的模拟灰在 1000°C 、 1100°C 、 1200°C 、 1300°C 温度下加热的 XRD 衍射图谱。

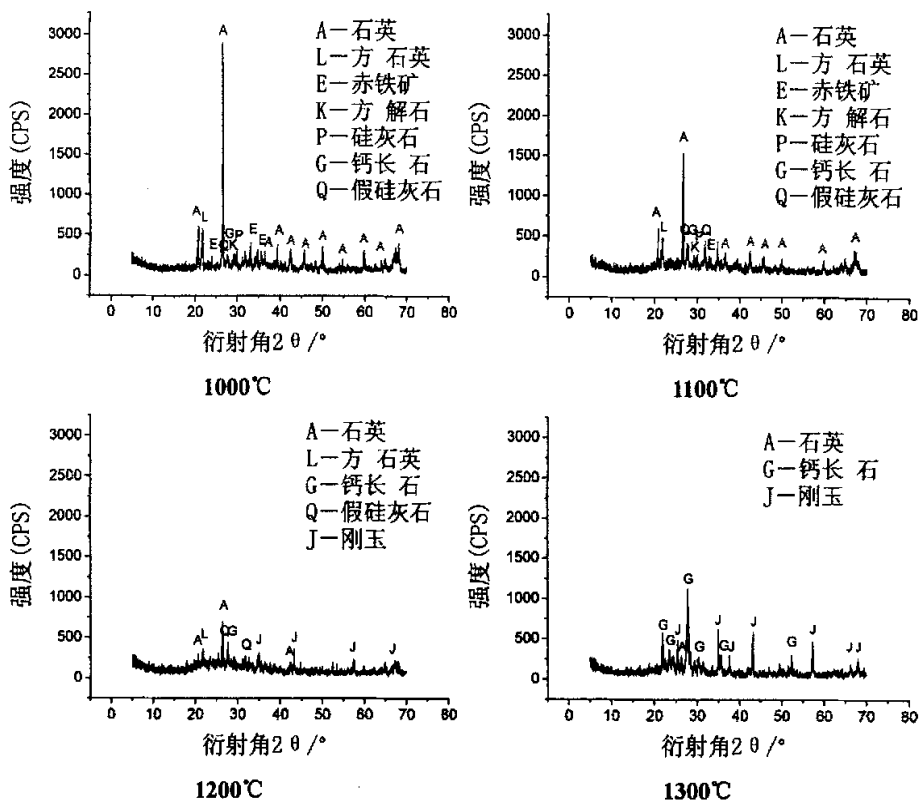
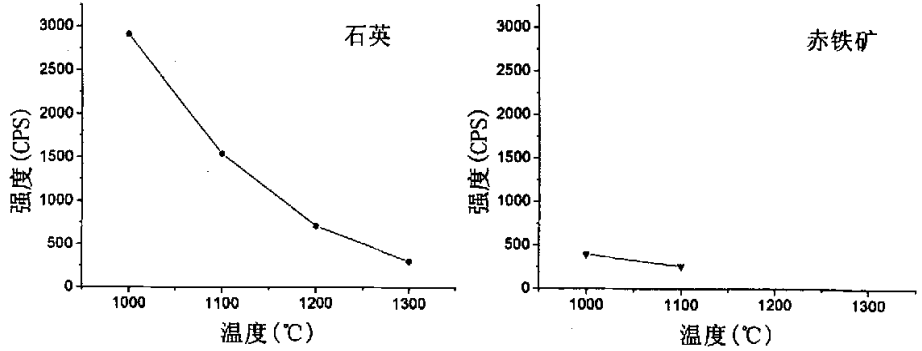
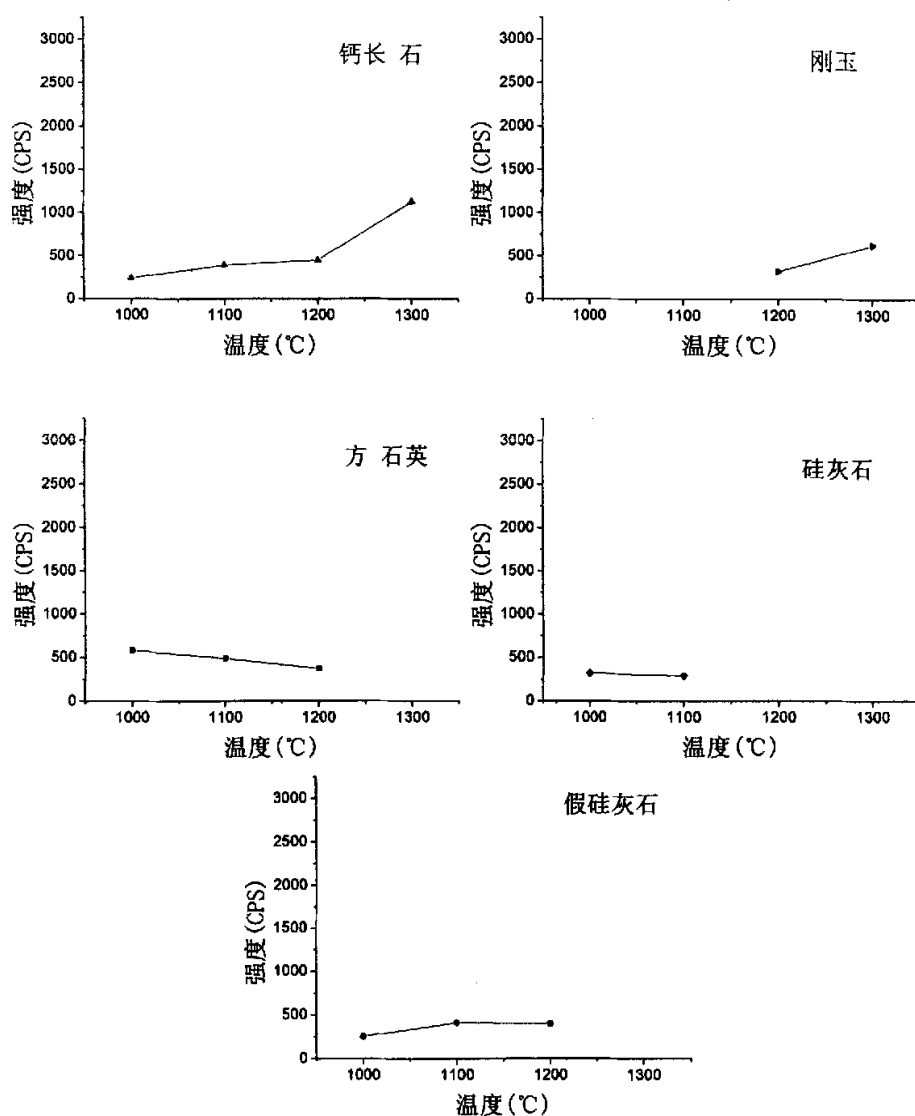


图 5-9 高 Al_2O_3 模拟灰在不同温度下加热的 XRD 图谱

由上图可以看出, 高 Al_2O_3 模拟灰在 1000℃ 时, 主要物相为石英、赤铁矿、方石英、钙长石、硅灰石、假硅灰石, 还有少量残存的方解石。加热至 1100℃ 时, 主要物相没有发生变化, 只是衍射强度有所变化。到 1200℃ 时, 赤铁矿的衍射峰几乎消失, 方解石完全分解, 硅灰石的衍射峰也消失了, 此时出现了较为明显的刚玉的衍射峰。加热至 1300℃ 时, 石英的衍射峰已很微弱, 而钙长石、刚玉的衍射峰则更为加强。下图是在不同温度加热下, 灰样中各种物相衍射强度的变化。



图 5-10 高 Al_2O_3 模拟灰中各种物相的衍射强度与加热温度的关系

由图 5-10 可以看出, 高 Al_2O_3 样品中, 石英的衍射强度随温度升高而上升; 赤铁矿的衍射强度随温度升高而减少, 至 1200°C 时消失。这两种物相的衍射强度变化规律和神木模拟灰相似。

由于 Al_2O_3 含量的增加, 使其与 SiO_2 的反应程度也有所增加, 与神木模拟灰相比, 钙长石提前至 1000°C 时就有衍射峰出现, 并随着温度的升高而增加, 在 1300°C 时最为明显。因此, 剩余的游离态的石英以及方石英的衍射强度就明显低于神木模拟灰。

由于 Al_2O_3 的增加, 使得的游离态刚玉与在 1200°C 时出现, 并在 1300°C 时衍射峰得到增强, 明显高于同温度下的神木模拟灰。

综上所述, 和神木模拟灰相比, 在高 Al_2O_3 的模拟灰中, 由于高熔点物质的刚玉 (熔点为 2030°C) 以及硅灰石、假硅灰石 (熔点为 1540°C) 等相对较多的存在, 使得其软化温度要比神木模拟灰高出不少。但同时高 Al_2O_3 模拟灰与不含 Al_2O_3 的模拟灰相比, 多生成了一些钙长石。由于硅铝酸盐矿物群有生成低共熔物的性质, 所以最终高 Al_2O_3 模拟灰的熔点要比不含 Al_2O_3 的模拟灰的熔点低。

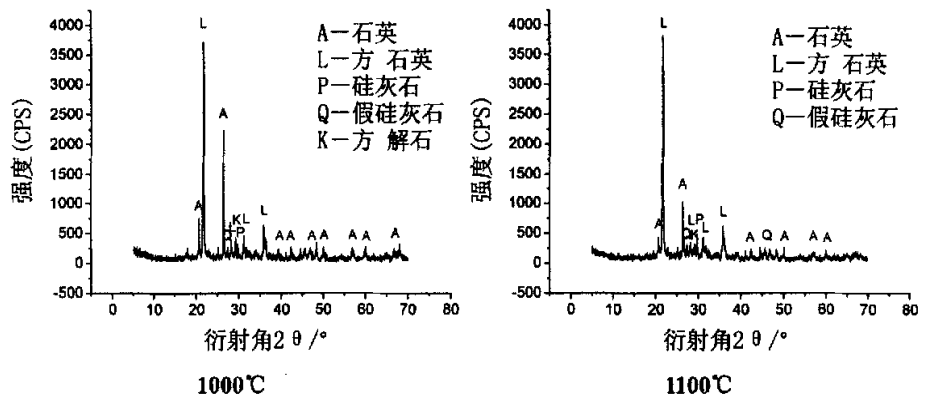
5.4 Fe_2O_3 在灰样物相转变过程中的作用

(1) 为了研究 Fe_2O_3 在物相转变过程中的作用, 在神木模拟灰的基础上, 将 Fe_2O_3 去掉, 其余成分间相对含量不变进行模拟配灰, 研究在不含 Fe_2O_3 的情况下, 样品在加热过程中的物相转变到底发生何种变化。

表 5-5 不含 Fe_2O_3 模拟灰配比

神木模拟灰配比成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaCO_3	Na_2CO_3
神木模拟灰配比重量 g	56.75	20.81	8.89	18.64	5.33
无 Fe_2O_3 模拟灰配比重量 g	56.75	20.81	0	18.64	5.33

在上一章的试验中, 神木模拟灰的熔点为 1213°C , 在 Fe_2O_3 去掉的情况下样品的灰熔点为 1352°C 。下图是不含 Fe_2O_3 的模拟灰在 1000°C 、 1100°C 、 1200°C 、 1300°C 温度下弱还原性气氛中加热的 XRD 图谱。



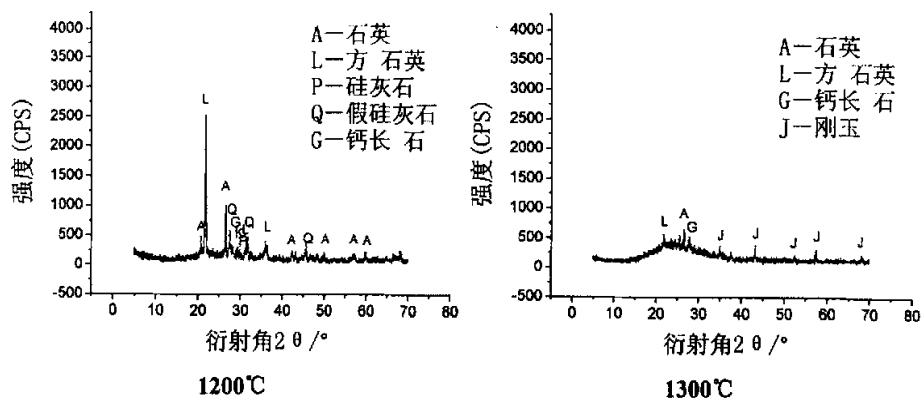
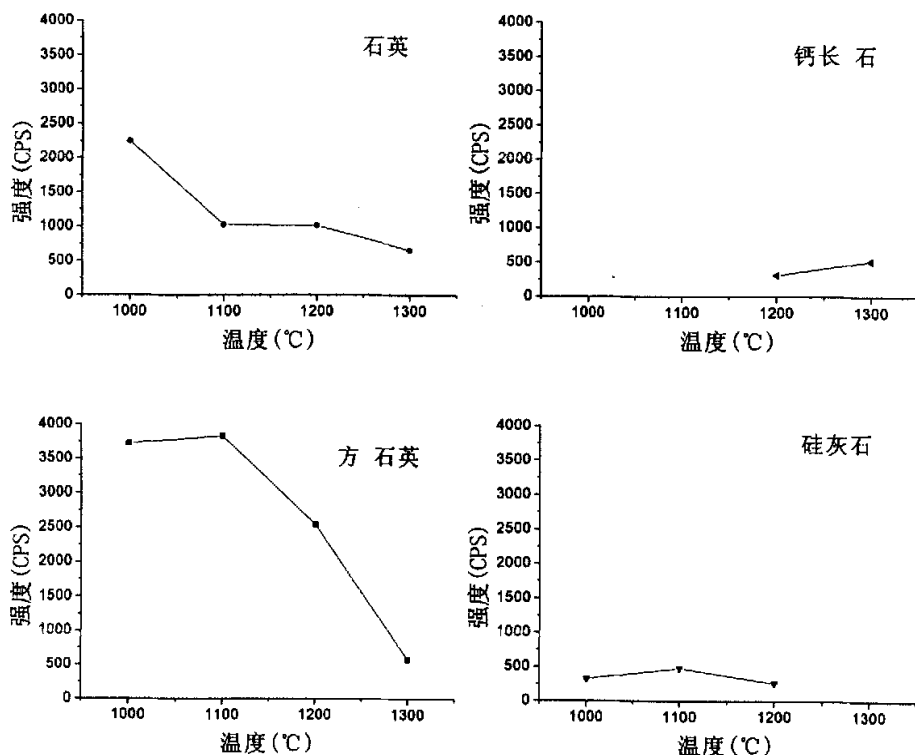


图 5-11 不含 Fe₂O₃ 的模拟灰在弱还原气氛中不同温度下加热的 XRD 图谱

从图 5-11 可以看出, 不含 Fe₂O₃ 的模拟灰在弱还原性气氛中加热到 1000℃ 时, 主要的物相有石英、方石英、假硅灰石、硅灰石, 以及少量未分解的方解石等。当温度升高至 1100℃ 时, 方解石全部消失, 方石英、石英、假硅灰石、硅灰石等物相依然存在。到 1200℃, 在此基础上出现了钙长石的衍射峰。1300℃ 时, 方石英和石英的衍射强度都在减弱, 钙长石的衍射强度逐渐增强, 并出现了刚玉的衍射峰。下图为不含 Fe₂O₃ 的模拟灰中各种物相的衍射强度与加热温度的关系曲线。



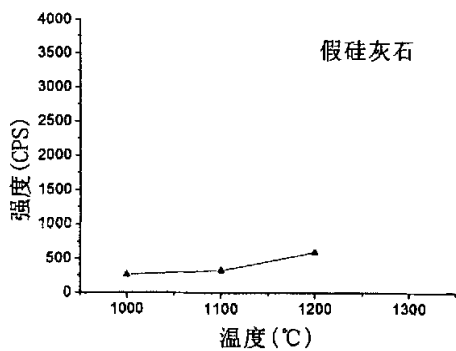


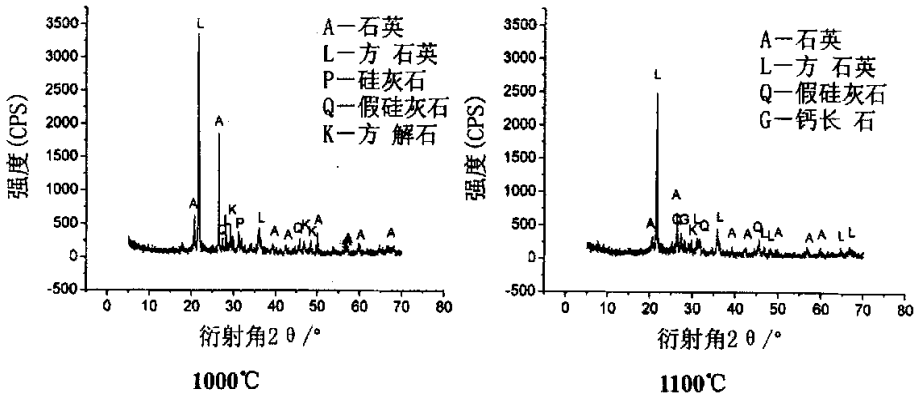
图 5-12 不含 Fe_2O_3 的模拟灰弱还原气氛下各种物相的衍射强度与加热温度的关系

由图 5-12 可以看出, 不含 Fe_2O_3 的模拟灰在弱还原性气氛中加热, 石英的衍射强度随温度的升高而降低, 这和神木模拟灰中石英的变化规律大体相同。但和神木模拟灰相比, 同温度下石英的衍射强度要低很多, 而且强度随温度衰减较慢。

最为明显的是, 不含 Fe_2O_3 的情况下, 同温度下方石英的衍射强度要远远大于神木模拟灰。可知, 在石英转变为方石英的过程中, Fe_2O_3 有明显的抑制作用。

此外不含铁的模拟灰和神木模拟灰相比, 多出了熔点较高的硅灰石和假硅灰石, 容易产生低共熔现象的钙长石的衍射峰也由 1100℃ 推迟至 1200℃ 出现, 而且衍射强度也不明显。所有这些, 使得不含 Fe_2O_3 的模拟灰的熔点要高于含有 Fe_2O_3 的神木模拟灰。

(2) 试验表明^[54], 不同气氛下煤灰的熔融变化规律是不相同的, 氧化性气氛下的熔点要高于弱还原性气氛下的熔点。上一章的灰熔点试验中, 神木模拟灰在弱还原性气氛下的熔点为 1213℃, 而在氧化性气氛下的熔点就达到了 1247℃。在去掉了 Fe_2O_3 之后, 氧化性气氛和弱还原性气氛下两者的灰熔点就非常接近。下图是不含 Fe_2O_3 的情况下氧化性气氛中加热的模拟灰样。



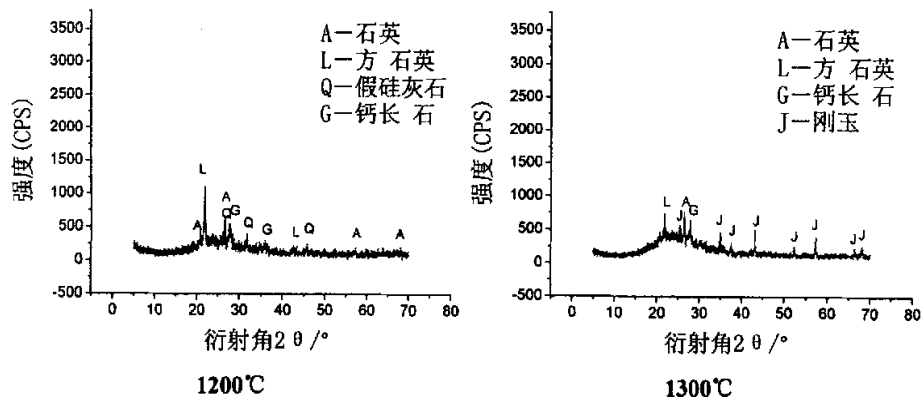
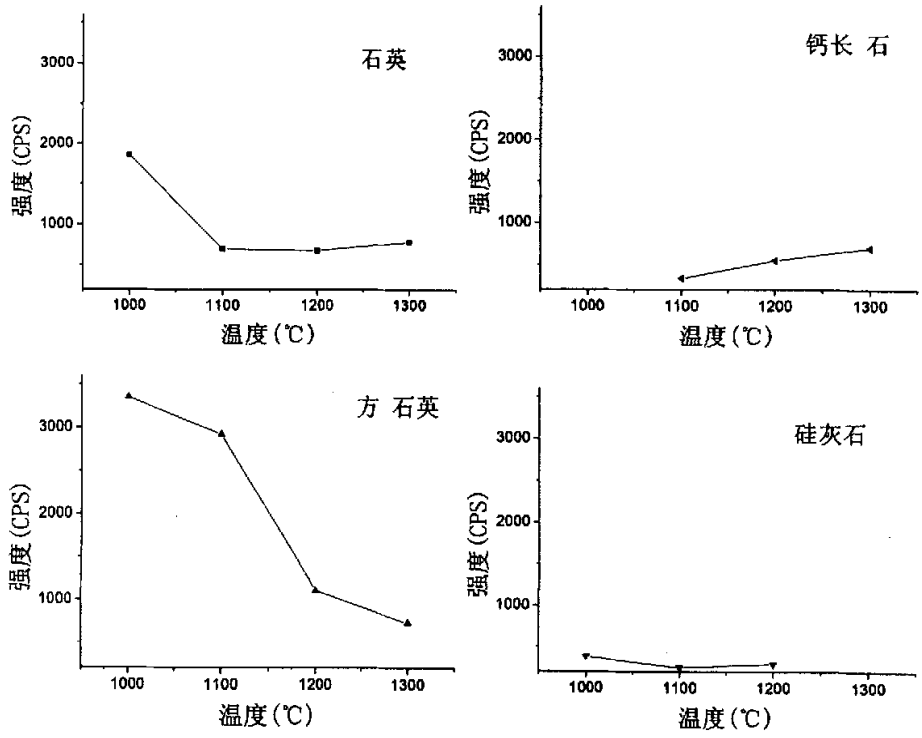


图 5-13 不含 Fe₂O₃ 的模拟灰在氧化性气氛中不同温度下加热的 XRD 图谱

从图 5-13 可以看出, 不含 Fe₂O₃ 的模拟灰在氧化性气氛中加热到 1000℃时, 主要的物相有石英、方石英、假硅灰石、硅灰石, 以及少量未分解的方解石等。当温度升高至 1100℃时, 方解石和硅灰石消失, 方石英、石英、假硅灰石等物相依然存在。到 1200℃时, 各种物相基本不变, 只是衍射强度发生了一些变化。1300℃时, 方石英和石英的衍射强度都在减弱, 钙长石的衍射强度逐渐增强, 并出现了刚玉的衍射峰。下图为不含 Fe₂O₃ 的模拟灰在氧化性气氛中各种物相的衍射强度与加热温度的关系。



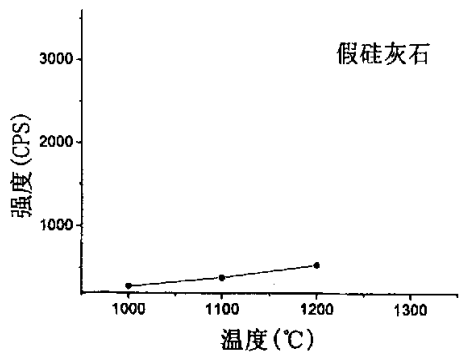


图 5-14 不含 Fe_2O_3 模拟灰中氧化性气氛下加热各种物相的衍射强度与加热温度的关系

对比图 5-13、5-14 可以看出，不含 Fe_2O_3 的模拟灰在氧化性气氛中加热，其熔点、在不同的温度下生成的物相以及各种物相在不同温度下的转变规律与不含 Fe_2O_3 的模拟灰在弱还原性气氛中加热的结果几乎完全相似。这进一步说明，所谓灰熔点在氧化和还原性气氛中所存在的差距，就是由 Fe 离子的价态不同所引起的。

(3) 为了研究高 Fe_2O_3 含量的灰样的熔融和结渣特性，在神木模拟灰的基础上将 Fe_2O_3 的含量增至国内煤种的常见高值 16%，其余成分相对含量不变，研究 Fe_2O_3 的含量增加时，样品在加热过程中的物相转变到底发生何种变化。

表 5-6 高 Fe_2O_3 模拟灰配比

神木模拟灰配比成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaCO_3	Na_2CO_3
神木模拟灰配比重量 g	56.75	20.81	8.89	18.64	5.33
高 Fe_2O_3 模拟灰配比重量 g	56.75	20.81	17.35	18.64	5.33

在上一章的试验中，神木模拟灰的熔点为 1213°C ，在 Fe_2O_3 含量增至 16% 时，熔点降至 1170°C 。图 5-15 是高 Fe_2O_3 模拟灰在 1000°C 、 1100°C 、 1150°C 、温度下弱还原性气氛中加热的 XRD 图谱。

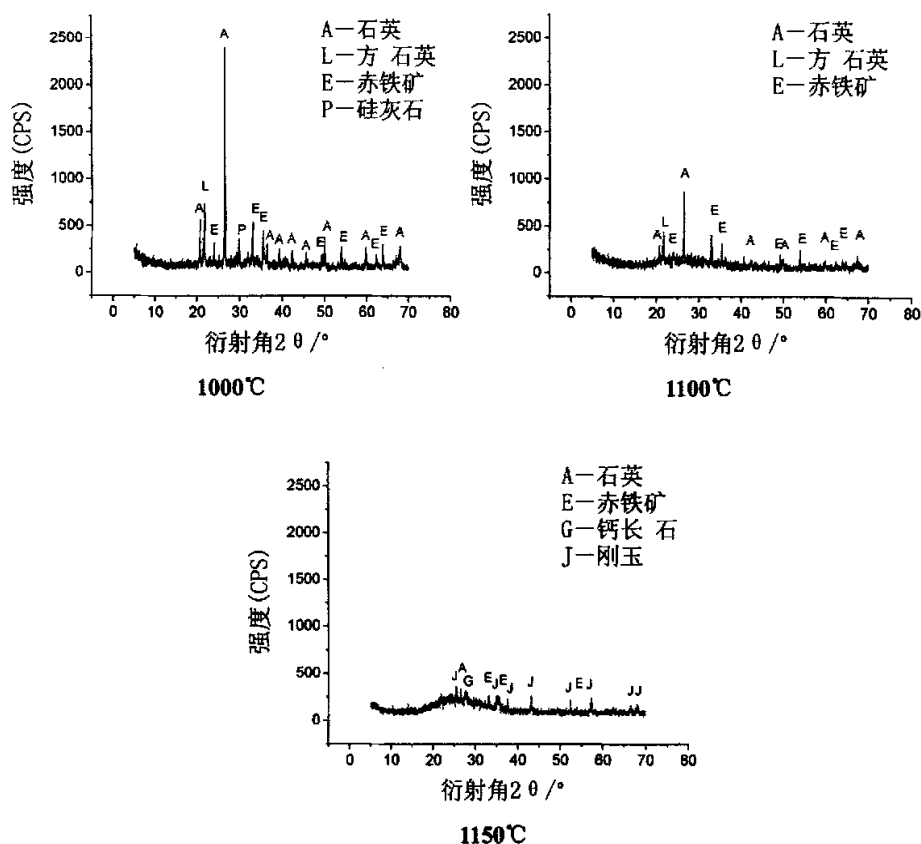
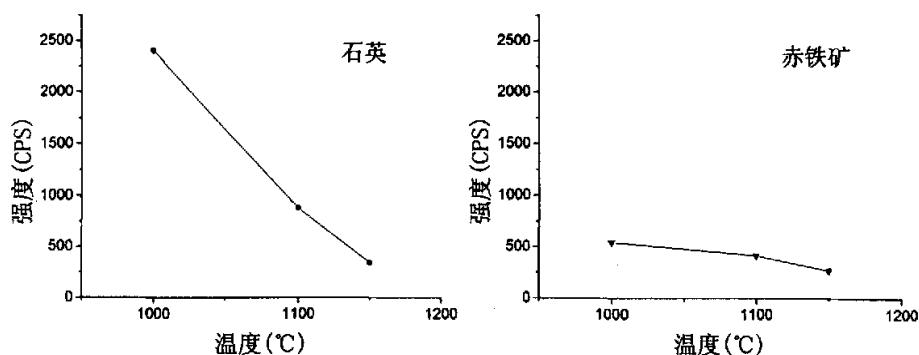


图 5-15 高 Fe_2O_3 模拟灰在弱还原气氛中不同温度下加热的 XRD 图谱

从图 5-15 可以看出, 高 Fe_2O_3 模拟灰在弱还原性气氛中加热到 1000°C 时, 主要的物相有石英、方石英、赤铁矿等。当温度升高至 1100°C 时, 硅灰石全部消失, 方石英、石英、赤铁矿等物相依然存在。到 1150°C 时, 在此基础上出现了少量的钙长石和刚玉的衍射峰。

下图为高 Fe_2O_3 模拟灰中各种物相的衍射强度与加热温度的关系。



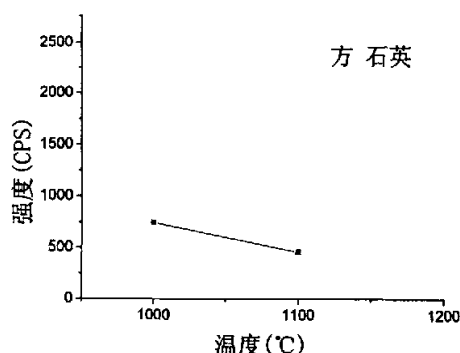


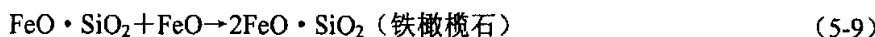
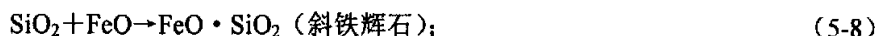
图 5-16 高 Fe_2O_3 模拟灰还原性气氛下加热各种物相的衍射强度与加热温度的关系

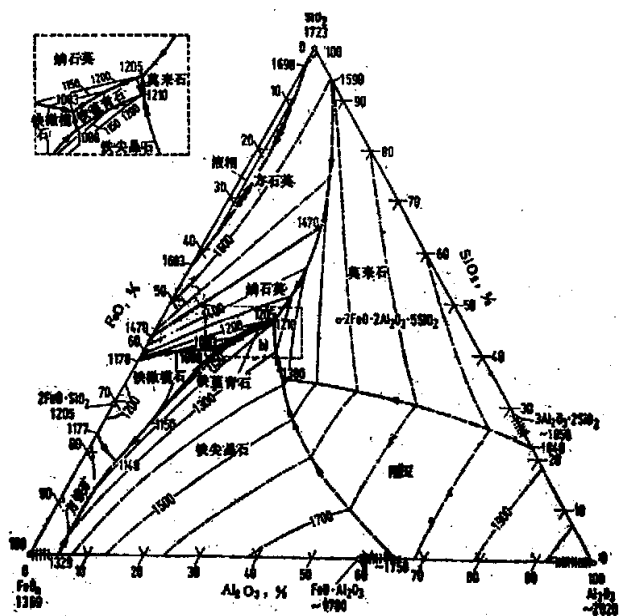
和神木模拟灰相比很明显可以看出, 高 Fe_2O_3 的模拟灰在加热时赤铁矿生成较多, 衍射强度明显增强; Fe_2O_3 的加入还使得方石英的生成得到抑制, 其衍射强度明显小于神木模拟灰。石英的衍射强度也明显变小, 并且衰减速度很快。

由于在 1150℃ 的时候, 样品就已基本熔融, 在此温度下 Fe_3O_4 的晶体尚未生成, 因此虽然样品的 Fe_2O_3 含量很高, 但是 Fe_3O_4 晶体的衍射峰不容易观察到。

Fe_2O_3 在还原性气氛中高温加热下, Fe^{3+} 很容易被还原成 Fe^{2+} , 二价铁是聚合物的破坏者, 降低样品熔点^[62], 使其在温度不是很高的情况下就产生相当的液相量, 导致样品熔融。但由于 Fe^{2+} 使得液相量增多, 且 Fe^{2+} 进入无定型态的玻璃体中不易形成固定的晶体, 因此衍射峰在 XRD 图谱中不容易被发现。人们在研究灰熔聚物中的含铁相的时候, 多用 XRD 结合穆斯堡尔仪来研究铁化合物中铁的价态以及铁化合物的组成和结构。

从热力学角度来看, 在弱还原性气氛下, Fe_2O_3 被还原为二价铁的化合物, 如磁铁矿 (Fe_3O_4)、铁橄榄石 (Fe_2SiO_4)、铁尖晶石 (FeAl_2O_4) 等。这些化合物在 $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 相图上有低共熔区, 最低熔点仅为 1083℃ (见图 5-17), 而在氧化性气氛下的熔点为 1380℃。由此可见, 煤灰在弱还原性气氛下熔融性较氧化性气氛下低的原因是灰中的铁与硅、铝的氧化物形成硅铝酸盐的缘故^[31, 61]。推测有如下反应发生^[67]:



图 5-17 FeO-SiO₂-Al₂O₃ 系统相图

5.5 CaO 在灰样物相转变过程中的作用

(1) 为了研究 CaO 在物相转变过程中的作用, 在神木模拟灰的基础上将 CaO 去掉, 其余成分间相对含量不变进行模拟配灰, 研究在不含 CaO 的情况下, 样品在加热过程中的物相转变到底发生何种变化。

表 5-7 不含 CaO 模拟灰配比

神木模拟灰配比成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃
神木模拟灰配比重量 g	56.75	20.81	8.89	18.64	5.33
无 CaO 模拟灰配比重量 g	56.75	20.81	8.89	0	5.33

神木模拟灰的熔点为 1213℃, 在 CaO 去掉的情况下样品的灰熔点为 1403℃。图 5-18 是不含 Fe_2O_3 的模拟灰在 1000℃、1100℃、1200℃、1300℃ 温度下弱还原性气氛中加热的 XRD 图谱。

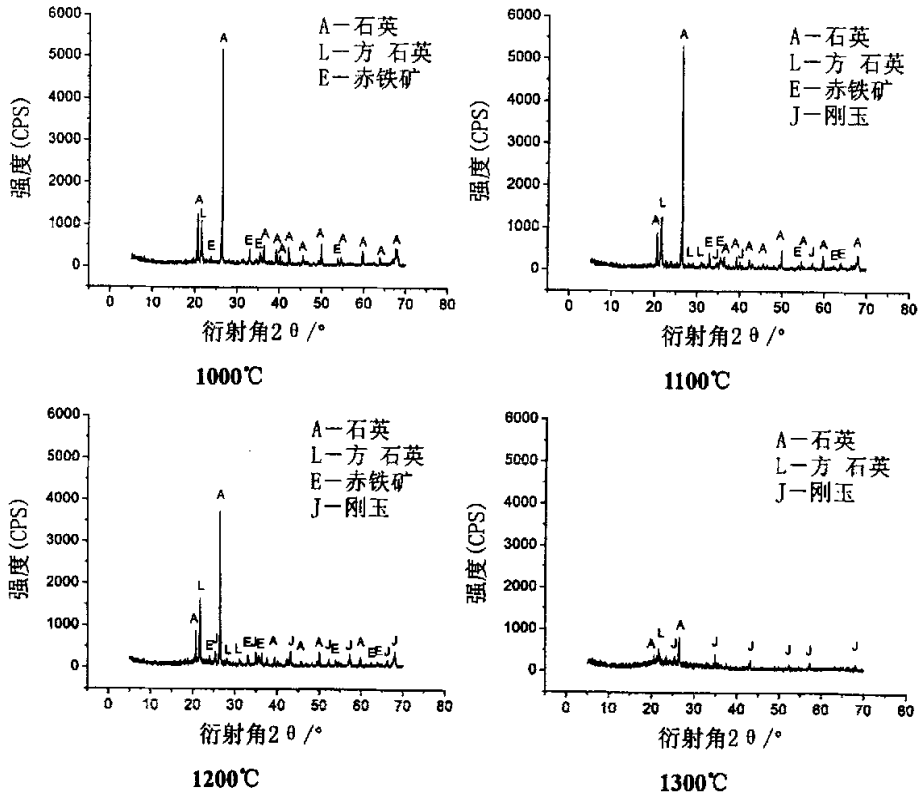
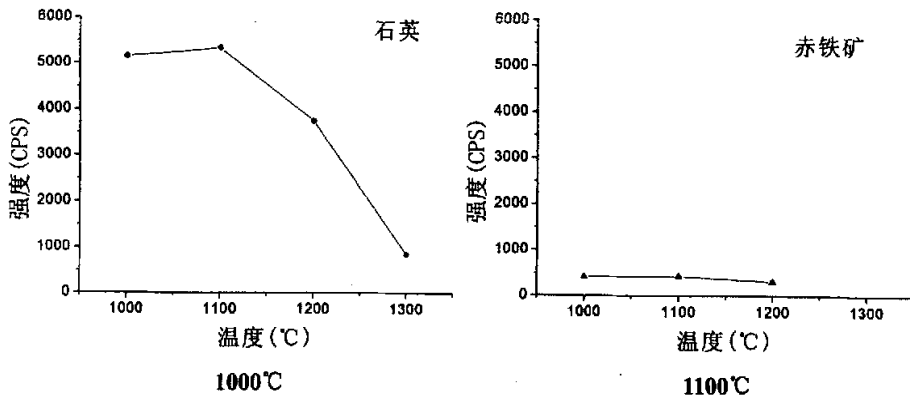


图 5-18 不含 CaO 模拟灰中在不同温度下加热的 XRD 图谱

从上图可以看出, 不含 CaO 的模拟灰在 1000°C 时的主要物相有石英、方石英、赤铁矿等。在 1100°C 时, 在原来的基础上出现刚玉的衍射峰。在 1200°C 时, 物相基本上没有发生变化, 只是衍射强度有所变化。到 1300°C 的时候, 模拟灰中赤铁矿的衍射峰基本消失, 只剩下少量的方石英、石英以及刚玉。

下图 5-19 是不含 CaO 的模拟灰中各种物相的衍射强度与加热温度的关系。



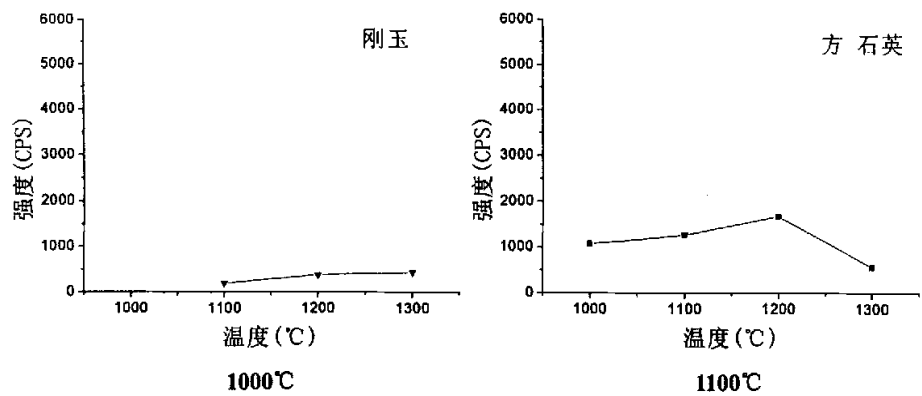


图 5-19 不含 CaO 的模拟灰中各种物相的衍射强度与加热温度的关系

由图 5-19 可以看出，不含 CaO 的模拟灰中，赤铁矿的衍射强度随着温度的升高而逐渐减弱后消失，这和神木模拟灰中赤铁矿的变化规律基本相同。

由于样品中不含 CaO，因此 SiO₂ 反应消耗得较少，有了大量剩余。石英在 1000℃ 和 1100℃ 的衍射峰很明显，虽然衍射强度随着温度的升高而逐渐下降，但到 1200℃ 时，其衍射强度仍远远高于神木煤灰的同温度下石英的衍射强度。方石英的衍射强度也在 1200℃ 时达到顶峰，远远高于同温度下的神木神木模拟灰中方石英的含量。和神木模拟灰相比，刚玉也提前在 1100℃ 出现衍射峰，并且衍射强度随温度增加而逐渐增强。

由此可以得出结论：不含 CaO 的模拟灰没有足够的碱金属氧化物 CaO 来和 SiO₂、Al₂O₃ 反应，因此无法生成容易产生低共熔现象的钙长石等硅铝酸盐矿物群；石英、方石英、刚玉等高熔点游离态晶体因在较低的温度下不容易发生固相反应而大量存在。这些都是导致不含 CaO 的模拟灰和神木模拟灰相比熔点高出许多的原因。

(2) 为了研究高 CaO 含量灰样的熔融和结渣特性，在神木模拟灰的基础上将 CaO 的含量增至国内煤种的常见高值 20%，其余成分相对含量不变，研究 CaO 的含量增加时，样品在加热过程中的物相转变到底发生何种变化。

表 5-8 高 CaO 模拟灰配比

神木模拟灰配比成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃
神木模拟灰配比重 g	56.75	20.81	8.89	18.64	5.33
高 CaO 模拟灰配比重 g	56.75	20.81	8.89	40.4	5.33

在神木模拟灰的基础上将 CaO 的含量增至 20% 后，熔点略有升高，图 5-20 是高 CaO 模拟灰在 1000℃、1100℃、1200℃ 等温度下加热的 XRD 图谱。

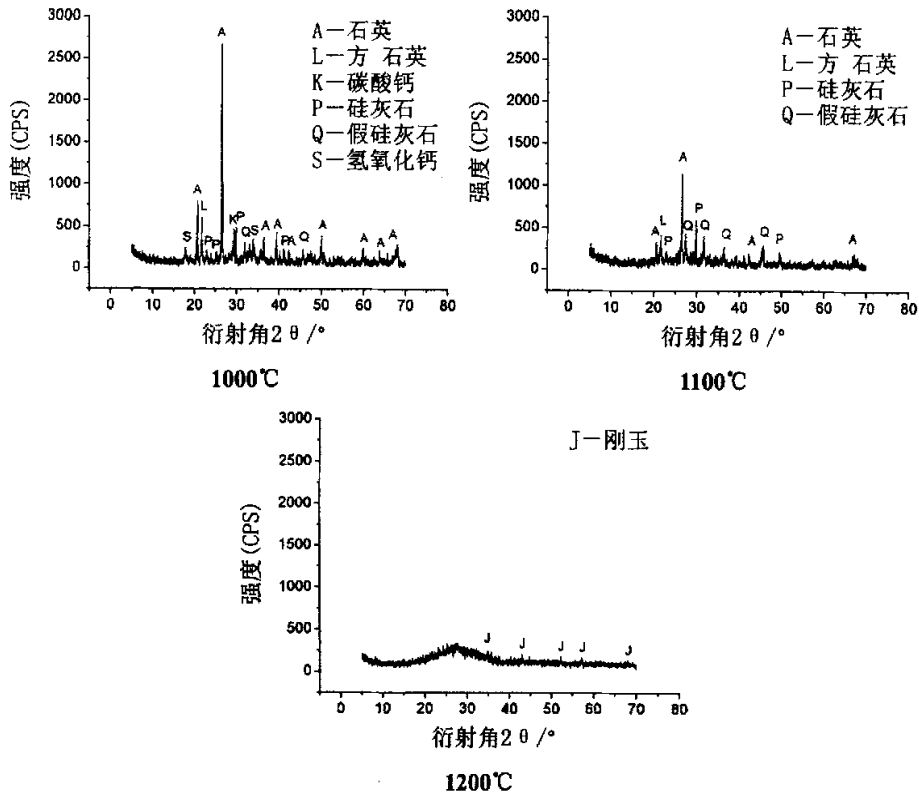
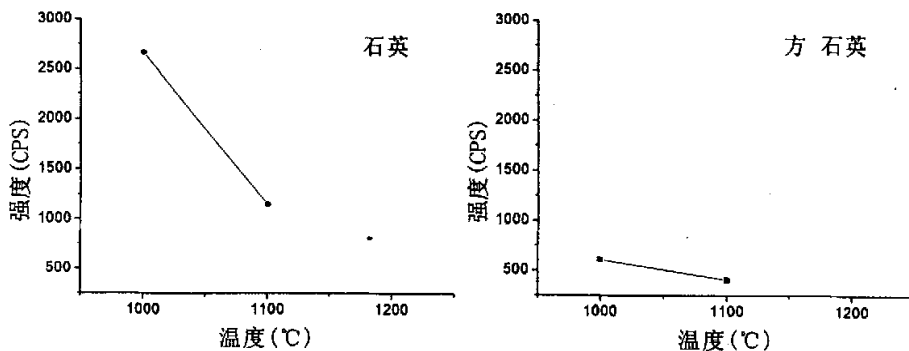


图 5-20 高 CaO 的模拟灰在不同温度下加热的 XRD 图谱

由图 5-20 可以看出, 高 CaO 的模拟灰加热至 1000℃时的主要物相为石英、方石英、假硅灰石、硅灰石, 还有少量尚未分解的方解石等。在 1100℃时, 方解石完全消失, 主要物相剩下石英、方石英、假硅灰石和硅灰石。至 1200℃时, 样品基本熔融, 石英、方石英、假硅灰石和硅灰石等物相基本消失, 只剩下少量刚玉的衍射峰。

下图是高 CaO 的模拟灰中各种物相的衍射强度与加热温度的关系。



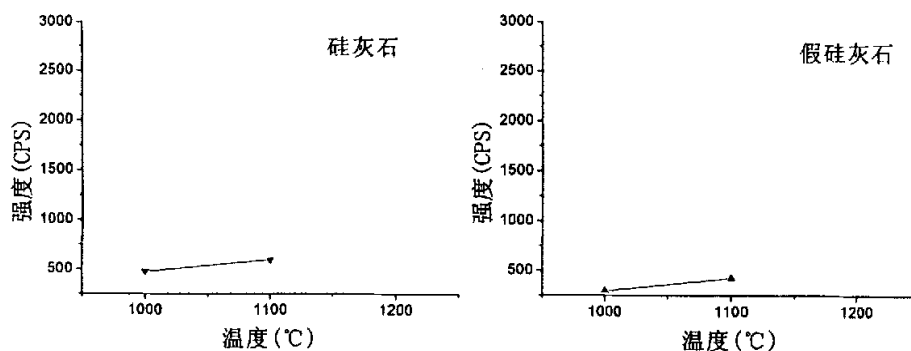


图 5-21 高 CaO 的模拟灰中各种物相的衍射强度与加热温度的关系

和神木模拟灰相比, 由于样品中 CaO 的含量增高, 和 SiO_2 大量反应, 因此石英和方石英的衍射强度相对于同温度下的神木模拟灰来说有所下降, 而且衍射强度随温度衰减也很快。

从减少高熔点游离态 SiO_2 的角度来讲, CaO 的增加会降低样品的熔融温度, 但同时也生成了高熔点的硅灰石和假硅灰石等, 这也使得高 CaO 含量模拟灰的变形温度要比神木煤灰的变形温度要高。而且, 试验结果表明, CaO 有明显的抑制烧结的作用, 抑制液相量的生成, 这也是造成高 CaO 含量渣样的剪切强度小于同温度下神木模拟灰渣样的原因之一。因此 CaO 含量的增高对样品的熔融结渣有双重作用。如果样品中 CaO 的含量很高的话, 剩余的高熔点 CaO 晶体就会明显的提高样品的熔融温度, 并降低结渣程度。

5.6 Na_2O 在灰渣物相转变过程中的作用

(1) 为了研究 Na_2O 在物相转变过程中的作用, 在神木模拟灰的基础上, 将 Na_2O 去掉, 其余成分间相对含量不变进行模拟配灰, 研究在不含 Na_2O 的情况下, 样品在加热过程中的物相转变到底发生何种变化。

表 5-9 不含 Na_2O 模拟灰配比

神木模拟灰配比成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaCO_3	Na_2CO_3
神木模拟灰配比重 g	56.75	20.81	8.89	18.64	5.33
无 Na_2O 模拟灰配比重 g	56.75	20.81	8.89	18.64	0

在上一章的试验中, 神木模拟灰的熔点为 1213°C , 在 Na_2O 去掉的情况下样品的灰熔点高达 1341°C 。下图是不含 Na_2O 模拟灰在 1000°C 、 1100°C 、 1200°C 、 1300°C 温度下加热的 XRD 图谱。

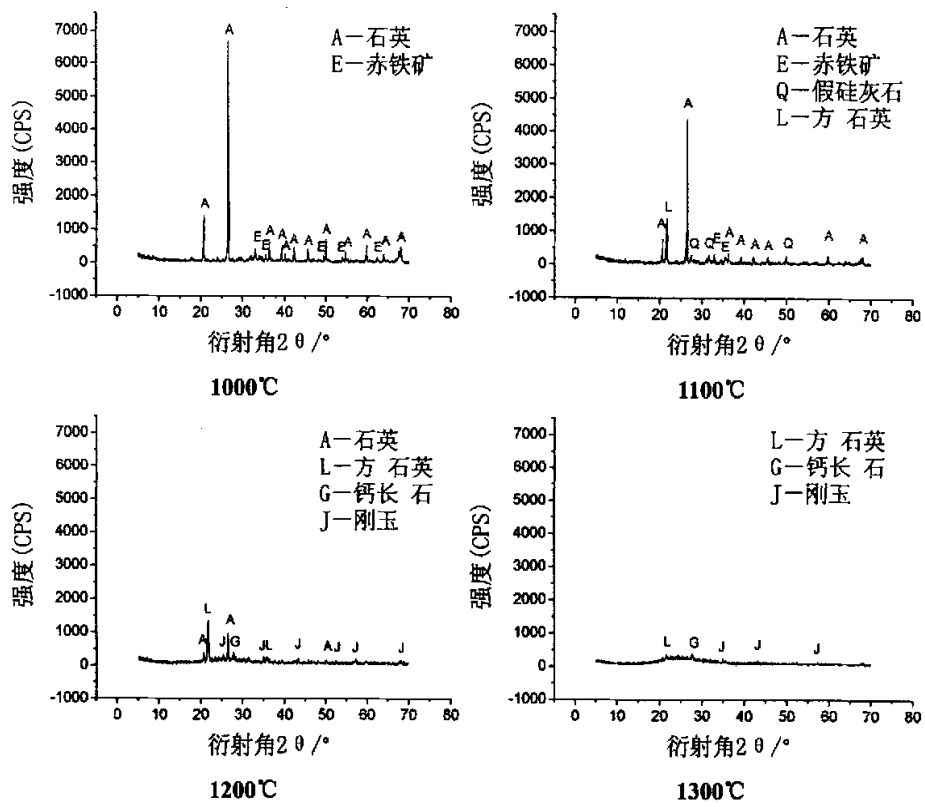
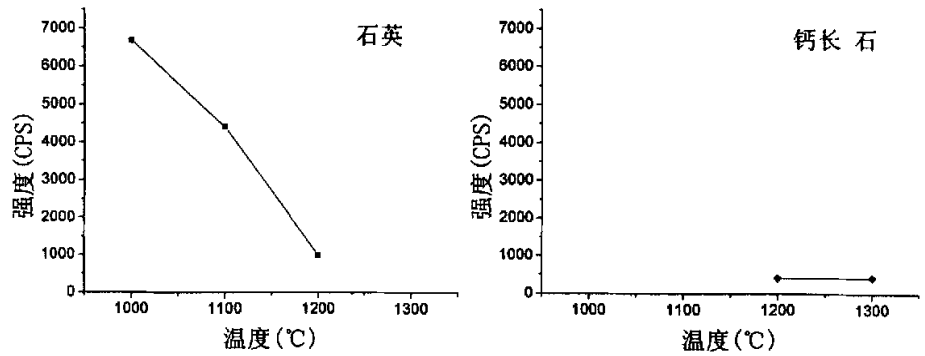


图 5-22 不含 Na₂O 的模拟灰在不同温度下加热的 XRD 图谱

由图 5-22 可以看出，不含 Na₂O 的模拟灰加热至 1000℃时的主要物相为石英和赤铁矿。当加热到 1100℃时，在此基础上出现了假硅灰石和方石英的衍射峰。1200℃时，赤铁矿和假硅灰石消失，同时出现了钙长石以及刚玉的衍射峰。加热至 1300℃时，石英的衍射峰几乎完全消失，只剩下微量的方石英、钙长石以及刚玉的物相。

下图是不含 Na₂O 的模拟灰中各种物相的衍射强度与加热温度的关系。



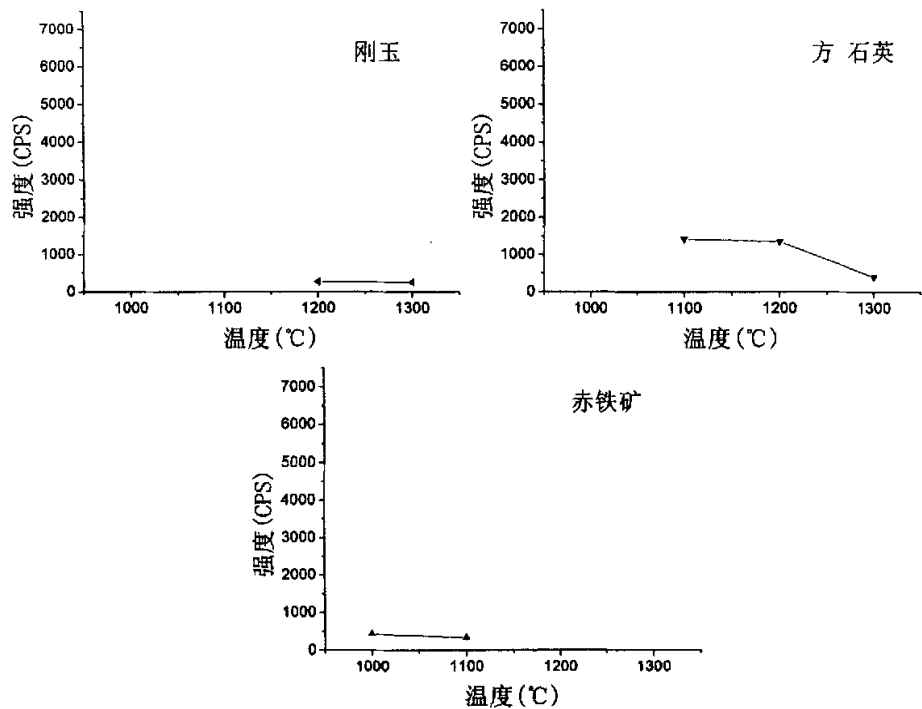


图 5-23 不含 Na_2O 的模拟灰中各种物相的衍射强度与加热温度的关系

从上图中可以看出，不含 Na_2O 的模拟灰中赤铁矿的衍射强度随温度升高而降低，在 1200°C 时消失；刚玉 1200°C 时出现，至 1300°C 时衍射峰稍有降低，这些都和神木模拟灰中赤铁矿和刚玉随温度变化的规律是一致的。

由于样品中不含 Na 离子，使得方石英直到 1100°C 才出较强的衍射峰，而神木模拟灰在 1000°C 的时候方石英就有较强的衍射峰，缺少 Na 离子使得方石英晶体在较低温度下的转化过程受到阻碍。同时，钙长石的生也滞后至 1200°C 才有衍射峰出现，衍射强度也弱于同温度下神木模拟灰中钙长石的衍射强度。

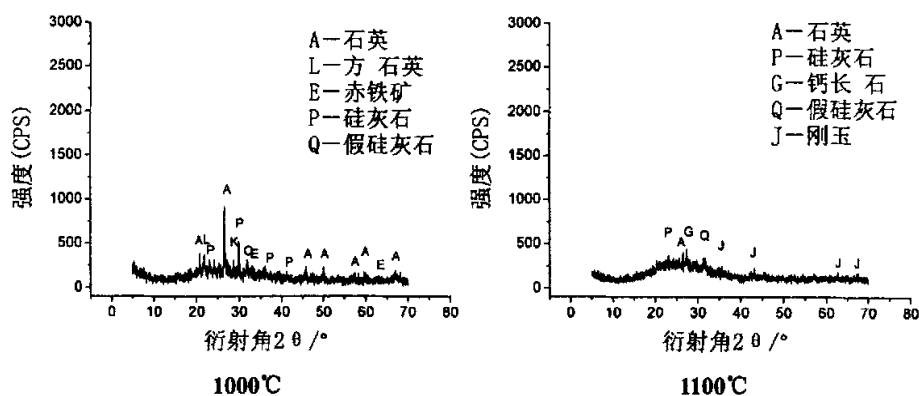
由于 Na 离子可以促进烧结，降低熔融温度，促进液相量的生成，加快反应的速度，因此不含 Na_2O 的模拟灰中，大量游离态 SiO_2 的剩余，以及容易产生低共熔现象的硅铝酸盐矿物群的推迟出现，都使得不含 Na_2O 的模拟灰的熔点要高于神木模拟灰许多。

(2) 为了研究高 Na_2O 含量灰样的熔融和结渣特性，在神木模拟灰的基础上将 Na_2O 的含量增至国内煤种的常见高值 8%，其余成分相对含量不变，研究 Na_2O 的含量增加时，样品在加热过程中的物相转变到底发生何种变化。

表 5-10 高 Na_2O 模拟灰配比

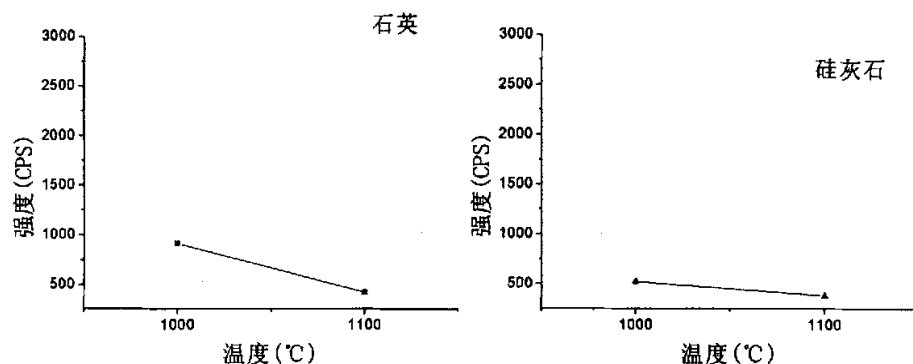
神木模拟灰配比成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaCO_3	Na_2CO_3
神木模拟灰配比重量 g	56.75	20.81	8.89	18.64	5.33
高 Al_2O_3 模拟灰配比重量 g	56.75	20.81	8.89	18.64	14.40

在神木模拟灰的基础上将 Na_2O 的含量增至 8% 后, 熔点由 1213°C 下降至 1148°C , 下图是高 Na_2O 模拟灰在 1000°C 和 1100°C 温度下加热的 XRD 图谱。

图 5-24 高 Na_2O 的模拟灰在不同温度下加热的 XRD 图谱

从图 5-24 可以看出, 高 Na_2O 的模拟灰在 1000°C 时的主要物相为石英、方石英、硅灰石、赤铁矿、假硅灰石等。加热至 1100°C 时, 样品就主要呈现出无定型的玻璃态的特征, 方石英和赤铁矿的衍射峰基本消失, 出现了刚玉和钙长石的衍射峰。

下图是高 Na_2O 的模拟灰中各种物相的衍射强度与加热温度的关系曲线。



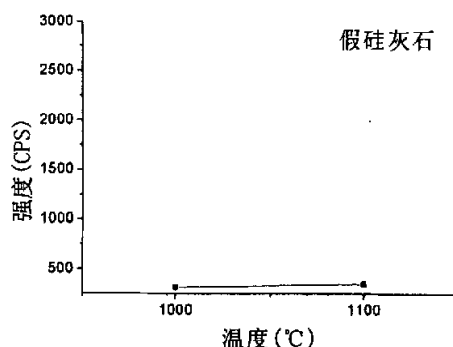


图 5-25 高 Na_2O 模拟灰中各种物相的衍射强度与加热温度的关系

由上图可知, 在高 Na_2O 模拟灰中, 由于 Na 离子含量的增加, 促进了方石英提前至 1000°C 时就有衍射峰出现。但由于 Na 离子增多使得大量 SiO_2 参与反应并形成无定型的玻璃体, 故而石英和方石英的衍射强度都弱于同温度时神木煤灰中石英和方石英的衍射强度。同时, 由于玻璃体大量出现, 1100°C 的时候, 方石英和赤铁矿的衍射峰已经消失, 石英的衍射峰也几近消失。

此外 1000°C 的时候, 还有少量的硅灰石和假硅灰石产生并在 1100°C 的时候仍有少量存在, 1100°C 还生成了容易产生低共熔现象的钙长石。

由于 Na 离子有破坏硅酸盐网链结构的特性, 属助熔剂, 其大量存在使得大量高熔点游离态的 SiO_2 转变成为无定型的玻璃态而软化, 再加上容易产生低共熔现象的硅酸盐矿物群的提前出现, 使得高 Na_2O 模拟灰的熔点比神木模拟灰低出许多。

Na_2O 跟灰样中的其它物质反应后, Na 离子进入硅酸盐熔体, 大部分以玻璃态存在, 故而在 XRD 衍射图谱中没有发现有关 Na 化合物的晶体。

毛军^[56]等人曾在煤灰中添加 Na_2CO_3 进行研究, 据推测, 高 Na_2O 灰样在加热过程中会和 Al_2O_3 、 SiO_2 等化合成钠长石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) 或霞石 ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 等, 钠长石本身熔点只有 1180°C , 霞石熔点虽高达 1550°C , 但而这些物质和硅酸盐一起也都极易产生低共熔现象从而降低熔融温度 (见图 5-26), 使灰样在较低温度下就呈现出玻璃态。

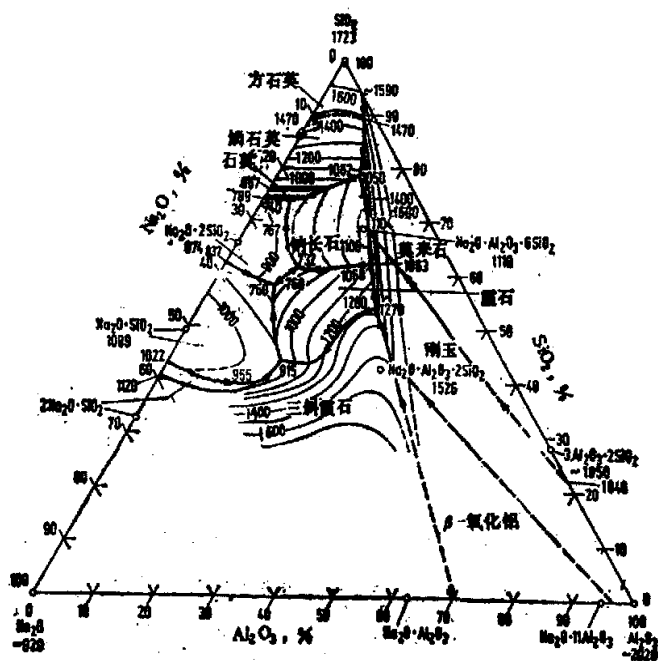


图 5-26 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统相图

第六章 全文总结及建议

6.1 全文总结

我国的能源结构以火力发电为主,锅炉受热面的沾污结渣是目前火电站普遍存在而又十分棘手的问题,多年来一直未得到妥善解决,其根本原因在于对沾污结渣的形成机理尚未彻底弄清。因此,仍然有必要加强对其形成过程和机理的研究。其中,煤灰的熔融和结渣特性是影响受热面沾污结渣的主要原因,国内外众多学者对此进行了大量的研究,通过煤种的改变、配煤的不同、煤灰中加入各种矿物等手段来揭示煤灰中化学成分对煤灰的熔融和结渣特性的影响,取得了可喜的成果,但由于我国煤炭种类繁多,煤中矿物质的成分和含量千变万化,给煤的沾污和结渣的机理研究带来很多的干扰因素,从中找出明确的规律不是一件易事。

本文在煤灰的化学成分中选取了 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 等对沾污和结渣影响较大的五种主要成分,尝试用 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaCO_3 、 Na_2CO_3 等化学试剂模拟真实煤灰,排除杂质的干扰,进行熔融和结渣规律以及结渣机理的初步研究。主要研究内容和成果如下:

(1) 通过真实煤灰和对应的模拟灰之间熔融行为的比较,发现两者规律非常相似,用人工配比灰模拟真实煤灰进行熔融规律研究的具有一定的合理性。

(2) 在模拟煤灰的基础上,改变其中一种成分而其它成分的相对含量不变,通过这种方法来研究煤灰中成分对煤灰熔融行为的影响。发现 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 含量的增加对灰熔点的影响方向并不是单调的,和灰中其它成分的共同作用有关;而 Na_2O 和 Fe_2O_3 含量增多具有显著降低样品熔点的作用。

(3) 改变模拟煤灰内部的组分和含量,将其做成灰柱分别在不同的温度下恒温加热后,测量样品的抗剪切强度。发现随着温度的升高,基本上样品的粘结程度都在增大,样品的抗剪切强度升高。其中, Na_2O 和 Fe_2O_3 含量的增加使得样品在同温度下抗剪切强度单调增加, SiO_2 含量在一定范围内增加时,也能增加样品的抗剪切强度,而 Al_2O_3 和 CaO 含量的增加则使得样品在同温度下抗剪切强度有减少的趋势。样品的抗剪切强度和此温度下样品的内部反应程度以及液相量产生的多少有关。

(4) 模拟灰样中不含 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 时,样品的软化温度都很高。经 XRD 分析发现:不含 Al_2O_3 的样品出现这种情况的原因是,样品中含有大量以各种形态存在的高熔点的 SiO_2 以及硅灰石和假硅灰石;不含 CaO 的样品出现这

种情况的原因是,系统没有达到一定高的温度, SiO_2 和 Al_2O_3 之间没有发生固相反应,高熔点的 SiO_2 和 Al_2O_3 以石英、方石英和刚玉的形态大量剩余存在。

(5) 游离态 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 自身的熔点很高,分别为 1716°C 、 2030°C 和 2570°C 。当这些物质加入到不含它们的灰样中后,样品的软化温度都有降低的趋势。XRD分析表明,这些成分加入后,样品加热过程中都多产生了钙长石这一物质。钙长石的熔点也高达 1553°C ,但它极易和硅酸盐矿物群发生低共熔现象,从而导致样品在较低的温度下产生液相,降低样品的软化温度,使得样品的烧结程度加重,抗剪切强度增加。

(6) 当模拟灰样中的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 的含量超过一定程度后,样品的软化温度又都有上升的趋势。含 SiO_2 高的样品出现这种情况是由于 SiO_2 以石英和方石英的形式大量剩余,并且高熔点的硅灰石含量也增高等原因造成。含 Al_2O_3 高的样品出现这种情况则是由于高温下存在较多的游离态刚玉以及高熔点的硅灰石和假硅灰石有关。含 CaO 高的样品出现这种情况也与硅灰石和假硅灰石的反应程度加大、最终含量增多有关。试验证明,硅灰石和假硅灰石的出现,提高了样品的软化温度,有利于结渣的减轻。

(7) Fe_2O_3 是影响灰样熔融和结渣特性的主要物质, Fe_2O_3 对样品各种指标的影响跟气氛是紧密结合,原因是弱还原性气氛和氧化性气氛下 Fe 离子的价态不同引起的。氧化性气氛下, Fe 以 Fe^{3+} 形式存在, Fe^{3+} 离子的极性很高,是聚合物的构成者,能提高灰的熔融温度;弱还原性气氛下 Fe^{3+} 被还原成为 Fe^{2+} ,易于和熔体网络中未达到键饱和的 O^{2-} 相联接而破坏网络结构,降低样品的熔融温度,同时二价铁氧化物还极易和 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等反应生成硅铝酸盐,促进了低熔点共熔体的形成,使得样品在较低温度下就产生大量液相,从而降低软化温度,提高烧结程度和抗剪切强度。

(8) Na_2O 同样是影响灰样熔融和结渣特性的重要物质, Na^+ 有破坏硅酸盐网链结构的特性,是典型的助熔剂,它的存在使得大量高熔点游离态的 SiO_2 晶体转变成为无定型的玻璃态,或者和其它成分反应生成容易产生低共熔现象的硅酸盐,使得样品在较低温度下生成液相,从而样品的软化温度大大降低,烧结程度增加,抗剪切强度也大幅增加。

6.2 下步工作建议

本文在煤灰熔融和结渣规律及其内在机理等方面取得了一定的研究成果,但由于结渣的过程所涉及到的内容极为深广,以及各种试验条件的制约,仍有许多不足之处需要加强改进和深入钻研。

(1) 由于老式马弗炉的温度不能自动控制、恒温加热段的空间非常狭小、每次加热时间较长, 这些不利因素使得在有限的时间和人力下试验的次数受到限制, 试样的个数不多; 剪切力试验机为自行设计, 基本上可以满足试验需要, 但是精度不是很高, 如果能够采取更有效的措施改进试验条件, 相信熔融和结渣的规律将会更加清晰。

(2) 试验所选用成分只是实际煤灰组成中的几种, 下一步工作中如果可以将成分逐步扩展到与实际煤灰接近, 那么其适用性将会更强。

(3) 受到各种条件制约, 本文采取的试验方案中, 每次只将模拟灰 5 种成分中的一种进行含量变化来研究, 暂时无法顾及到多种成分间的相互的影响, 下一步的工作中, 如果可以进行多种成分的组合变换, 相信将会取得更多的成果。

(4) 本文所选用的化学品多为表示煤灰成分的氧化物形式, 煤是以各种复杂的矿物质形式组成, 如果选用煤中常见的矿物质如硫铁矿、高岭石等来进行灰样的配比, 将会更加接近真实情况, 结渣的机理的研究也会更加准确。

(5) 由于 XRD、SEM 等分析测试费用较为昂贵, 定量分析更是如此, 因此只能对样品中各种生成物的含量变化进行定性和半定量的粗略研究, 不能不说是一个遗憾。

(6) Fe 元素在熔融结渣过程中的产物在 XRD 图谱中衍射能力较弱, 不能很好的反应出来, 如能采用穆斯堡尔仪来研究 Fe 元素在无定形态材料中的价态、物相和含量的变化, 那么对 Fe 在煤灰熔融和结渣过程中作用的研究将会更加清晰明了。

(7) 本文灰样的粘结程度是通过灰柱烧结后的抗剪切强度来表现的, 具有一定的适用性, 但是对于熔融变形后冷却的渣样, 其抗剪切强度无法测量, 还有高温下熔融渣样的粘度特性也无法反映出来。如果可以在空间稍大的高温炉中生成大块渣样, 以及拥有高温粘度测量装置, 那么研究将会更加深入和透彻。

本文从灰样的熔点、抗剪切强度以及内部物相等不同角度初步研究了煤灰中成分的高温结渣特性及机理, 如果在此基础上进行更加深入细致的研究, 相信将来可以提出有效可行、经济实用的减轻结渣方案, 为电力部门的安全高效经济运行做出贡献。

参考文献

- [1] 岑可法, 樊建人, 池作和, 等. 锅炉和热交换器的积灰、结渣、磨损和腐蚀的防止原理与计算[M]. 科学出版社, 1994.
- [2] 兰泽全. 煤和黑液水煤浆粘污结渣机理及灰沉积动态特性研究[D]. 浙江大学博士学位论文, 2004.
- [3] 兰泽全, 曹欣玉, 赵显桥, 等. 煤粉炉沾污结渣防治措施探讨. 锅炉技术, 2003, 34 (3).
- [4] 池作和, 周昊, 蒋啸, 等. 锅炉结渣机理及防结渣技术研究, 热力发电, 1994 (4).
- [5] 王岭. 电站锅炉燃用水煤浆炉内结渣、传热及污染物排放特性的研究. 浙江大学硕士学位论文, 2003.
- [6] 兰泽全, 曹欣玉, 周俊虎, 等. 锅炉受热面沾污结渣的危害及其防治措施. 电站系统工程, 2003, 19 (1).
- [7] 马湘勇. 锅炉结渣的原因分析及防治对策. 华北电力技术, 1998 (6).
- [8] 李文彦等. 煤粉炉结渣的机理及诊技术的发展. 现代电力, 2002 (10).
- [9] 边疆. 结渣、沾污、腐蚀和磨损对锅炉“四管”的影响及对策. 河北电力技术, 1999 年第 2 期.
- [10] 靳长顺. 沸腾锅炉和煤粉锅炉的结渣及防治. 河北建筑科技学院学报, 2002 年 6 月.
- [11] 赵凯. W 型火焰锅炉沾污、结渣和传热特性的研究. 浙江大学硕士学位论文, 2001.
- [12] 陈志国, 华永明, 盛昌栋, 等. 硫铁矿颗粒在炉内运动数值模拟及对结渣的影响. 燃烧科学与技术, 2001 (2).
- [13] 杨志忠. 高钙劣质煤矿物的炉内特性机理研究. 电站系统工程, 1995, 11 (5).
- [14] Benson SA, Steadman EN, Zygarlicke CJ, Erickson TA. In: Baxter L, DeSollar R, editors. Application of Advanced Technology to Ash-Related Problems in Boilers, New York: Plenum Press, 1996. pp. 1.
- [15] 梁静珠. 煤中矿物质及炉膛结渣的研究. 动力工程, 1989, 9 (3).
- [16] S. Su, J. H. Pohl, D. Holcombe. Slagging propensities of blended coals[J]. Fuel 80(2001):1351-1360.
- [17] 艾静, 秦裕琨, 朱群益, 等. 国内外煤灰结渣判别指数的探讨. 电站系统工程, 1994, 10 (2).
- [18] 陈力哲. 煤粉燃烧形态结渣特性判定法的研究. 电站系统工程, 1999 (11).
- [19] 撒应禄, 张军. 锅炉结渣机理及其防止措施研究——第一部分: 锅炉结渣过程. 锅炉技术, 1989.
- [20] 撒应禄, 张军. 锅炉结渣机理及其防止措施研究 (二) ——第二部分: 煤中矿物质与结渣关系. 锅炉技术, 1989 (5).
- [21] 撒应禄, 张军. 锅炉结渣机理及其防止措施 (三) ——第三部分: 防止和减轻锅炉结渣的措施. 锅炉技术, 1989 (6).
- [22] 叶江明. 应用重力筛分法评价煤质结渣特性. 锅炉技术, 1998 (9).

- [23] 陈力哲, 艾静, 孙绍增, 等. 煤燃烧结渣特性判别法及测量设备的研究. 哈尔滨工业大学学报, 2001, 33 (2).
- [24] 赵利敏. 电站锅炉结渣的模糊综合评判. 热力发电, 1998 (5).
- [25] 郭嘉, 曾汉才. 电站燃煤结渣特性的模糊模式识别. 热力发电, 1994 (2).
- [26] 王斌忠, 吴占松, 许立冬, 等. 用模糊神经网络方法预测煤灰的结渣特性. 清华大学学报 (自然科学版), 1999 (4).
- [27] 刘革辉, 郑楚光. 电站用煤结渣预报的自适应模糊神经网络方法. 华中理工大学学报, 2000, 28 (3).
- [28] 吴福保, 撒应禄. 煤灰结渣特性的粗集评判. 动力工程, 1999, 19 (16).
- [29] 张忠孝. 用模糊数学方法对电厂锅炉结渣特性的研究. 中国电机工程学报, 2000, 20 (10).
- [30] 李帆, 邱建荣, 郑楚光, 等. 混煤煤灰熔融特性及矿物质形态的研究. 工程热物理学报, 1998, 19 (1).
- [31] 何慧娟. 煤中矿物质在弱还原气氛中加热时的行为特性研究. 动力工程, 1991, 11 (4).
- [32] 盛昌栋, 张军, 徐益谦. 煤中含铁矿物在煤粉燃烧过程中行为的研究进展. 煤炭转化, 1998, 21 (3).
- [33] 孙亦禄. 煤中矿物质对锅炉的危害[M]. 科学出版社, 1994.
- [34] 叶卫鸿. 低温灰份仪的研制与应用. 煤田地址与勘探, 1995, 23 (2).
- [35] 姚多喜, 等. 煤中矿物质在燃烧过程中的演化特征, 中国煤田地址, 2003, 15 (2).
- [36] 刘新兵. 我国若干煤中矿物质的研究. 中国矿业大学学报, 1994, 23 (4).
- [37] 孙俊民. 燃煤固体产物的矿物组成研究. 矿物学报, 2001, 21 (1).
- [38] 李帆. 煤燃烧过程矿物质行为研究. 工程热物理学报, 1999, 20 (2).
- [39] Edgcombe L J. Fuel, 1956, 35:38.
- [40] Gluskoter H J and Ruch R R. Fuel, 1971, 50:65.
- [41] Murray J B. Fuel, 1973, 52:105.
- [42] Linder E R and Wall T F. In Proceedings of 'Australian Coal Sci. Conf'. Adelaide, 16-18 May 1988:B2 13.1~13.8.
- [43] R. W. Bryers. Fireside slagging, fouling and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels[J]. Prog. Energy. Combust. Sci., 22(1996): 29-120.
- [44] 龚德生. 一种预测煤灰熔融特性的新方法: 煤灰熔融导电特性的测定. 中国电力, 1993 (2)
- [45] 陈力哲, 艾静, 等. 煤的结渣特性磁力分析的研究. 热能动力工程, 2000 (3).
- [46] 盛昌栋, 等. 煤中 FeS_2 和含铁粘土矿物在锅炉结渣过程中的作用. 燃烧科学与技术, 1999, 5 (3).
- [47] 陈力哲, 吴少华, 等. 煤燃烧结渣特性判定法及测量设备的研究. 哈尔滨工业大学学报, 2001, 4 (2).
- [48] 周英彪, 王伯春, 等. 煤灰沉积及新型判定指数. 华中理工大学学报, 1995 (8).
- [49] 赵利敏, 路丕思. 电站锅炉结渣的模糊数学预示分析. 黑龙江电力技术, 1996, 6 (3).

- [50] 王斌忠, 吴占松, 许立冬, 等. 用模糊神经网络方法预测煤灰的结渣特性. 清华大学学报(自然科学版), 1999 (4).
- [51] 李彦林. 煤粉锅炉结渣的研究现状及进展. 电力安全技术, 2000 (2).
- [52] 钱诗智, 陆继东, 宋锦海. 基于模糊神经网络的煤灰结渣预报. 自然科学进展, 1997 (3).
- [53] 高福焯. 煤的高温灰在加热过程中的行为研究. 燃料化学学报, 1989, 17 (2).
- [54] 张德祥, 等. 不同气氛下的煤灰熔融性研究. 煤炭科学技术, 1996, 24 (9).
- [55] 王泉清, 等. 高岭石对神木煤灰熔融性的影响. 煤化工, 1997 (3).
- [56] 毛军, 等. 碱性矿物质对煤灰熔融特性影响的研究. 华中科技大学学报, 2003, 31 (4).
- [57] 李帆, 等. 煤中矿物质对灰熔融温度影响的三元相图分析. 华中理工大学学报, 1996, 24 (10).
- [58] 王成国, 等. 材料分析测试方法[M]. 上海交通大学出版社, 1994.
- [59] 尤金 P, 伯廷. x-射线光谱分析导论, 高新华译. 地质出版社, 1981.
- [60] 李伟. 扫描电子显微镜及其分析技术简介. 山东电力技术, 1996 (2).
- [61] 杨南如, 张振桴, 曾燕伟用穆斯堡尔效应研究煤灰熔聚物中的含铁相. 燃料化学学报 1987, 15 (1).
- [62] 吴含蕴. 影响锅炉结渣的因素及预防的措施. 华东电力. 1993 (3).
- [63] 龚德生. 煤灰的高温粘度模型. 热力发电, 1989 (1).
- [64] Jan W. Nowok, John P. Hurley, Steven A. Benson. The role of physical factors in mass transport during sintering of coal ashes and deposit deformation near the temperature of glass transformation[J]. Fuel Processing Technology 56(1998): 89-101.
- [65] H. R. Rezaei, R. P. Gupta, G. W. Bryant. Thermal conductivity of coal ash and slags and models used[J]. Fuel 79(2000):1697-1710.

致 谢

值此论文完成之际,首先感谢黄镇宇教授和赵翔教授几年来的悉心指导和亲切关怀!他们不仅在我的学业上付出了极大的心血,而且在生活中也给予了我无微不至的关心;不仅在学术研究上为我树立了榜样,更教会了我做人的道理。回首三年来的求学生涯,难忘黄教授、赵教授治学严谨、励精图治的精神与乐观豁达、宽以待人的品格,在学业将要结束,事业即将开始之际,特向两位导师深表衷心的感谢!

在三年的学习和生活过程中,水煤浆研究室的周俊虎教授、曹欣玉教授、刘建忠教授、周志军副教授、程军老师、杨卫娟老师、葛林甫老师以及班主任邱坤赞老师都给了我无限的指导、帮助和关怀,并提供了许多宝贵的意见和建议,特此感谢。感谢热能所全体老师和同学,良好的学习、科研环境使我收获颇多。

感谢同一课题组的兰泽全、匡建平博士,还有同实验室的费名俭、周国民、秦攀、修洪雨、范志威、徐慧芳、朱晨洁、周平、李志、董洪彬等硕士,在你们的帮助下,我的论文得以顺利完成。特别是试验过程中给予我帮助和指导的兰泽全博士,李习臣、孙粉梅硕士,还有和我一起做试验的修洪雨、董一真硕士和黄翔师弟,与你们交流和合作的时光是令人愉快的,让人终生难忘。

感谢灰成分分析室的张宏声工程师、浙大玉泉校区分析测试中心的唐小明老师,还有岑英甸、童若飞两位师傅,你们在试验过程中给我提供了诸多便利的条件,为了试验的顺利进行经常牺牲自己的休息时间,加班加点任劳任怨,在此衷心祝愿你们好人一生平安!

还要感谢我的室友许明磊、曾敏捷、张加权、罗丹等兄弟,在外求学,日常生活中有你们的照顾,使我感到家的温暖,每次回到宿舍,都能听到欢声笑语,一天的疲惫烟消云散。

特别感谢我慈祥的父母,是你们多年无私的奉献,让我走到了今天,无论我身在何方,你们对我深深的爱都将激励我不断向前,愿你们永远健康幸福!

张 堃

2005 年 1 月于求是园