

文章编号:0253-9993(2009)05-0692-05

基于耐火材料的粉煤燃烧过程结渣特性

何金桥^{1,2}, 时章明¹, 陈冬林^{1,2}, 梅 焱¹, 鄢晓忠²

(1. 中南大学 能源科学与工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 长沙理工大学 能源与动力工程学院, 湖南 长沙 410076)

摘 要: 采用光学显微镜, X射线衍射等方法对煤粉气流燃烧过程在不同耐火板上的渣样进行了测试, 并就渣样的形貌及结晶特性、渣样成分与不同耐火板之间的高温烧结特性进行了研究. 结果表明: 灰分中碱性金属氧化物含量较低的煤粉气流燃烧过程中, SiC质耐火板与熔融煤灰的结晶度明显高于刚玉质耐火板; 刚玉质耐火板在粉煤焦炭颗粒开始着火燃烧时灰渣结晶度达到最小, 约为35%, SiC质耐火板与熔融煤灰结晶度在焦炭颗粒旺盛燃烧区达到最大, 约为58%, 较好地反映了渣板之间的黏结作用.

关键词: 耐火材料; 煤粉燃烧; 结渣特性; 结晶度

中图分类号: TD849 文献标识码: A

Slagging characteristics on refractory materials during pulverized-coal combusting

HE Jin-qiao^{1,2}, SHI Zhang-ming¹, CHEN Dong-lin^{1,2}, MEI Chi¹, YAN Xiao-zhong²

(1. School of Energy Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Institute of Energy & Power Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410076, China)

Abstract: In order to study the slagging characteristics of boiler refractory liners during pulverized coal stream combustion, the slag samples of pulverized coal stream combusting experiments were investigated by optics microscope, X-ray diffraction (XRD), and the slagging samples' properties of morphology, crystal and the sintering characteristics between ash compositions and refractory material in high temperature were studied. The results show that during pulverous coal with less alkalescence metal-oxide in its ash combusting, the molten coal ash has large crystallinity with SiC block than with corundum block. The minimum crystallinity of ash with corundum block is about 35% while the coke granule catch fire and burn, and the maximum crystallinity of ash with SiC block is 58% or so while the coke granule come into the maximal combustion intensity area. The crystallinity preferably reflects the viscosity action between molten ash dregs and refractory blocks.

Key words: refractory material; pulverous coal combustion; slagging characteristics; crystallinity

煤燃烧过程中灰粒子在耐火材料上的结渣是威胁燃烧设备安全运行和降低热力装置经济效率的一个重要因素^[1-2]. 多年来, 人们从煤灰的熔融特性、熔灰的黏性以及灰的化学组成诸多方面来描述煤灰的沉积特性, 提出了大量的结渣指数和黏污指数, 但实践表明, 这些指数都有其局限性. 美国电力研究所 (EPRI) 对 130 台容量为 300 MW 及以上锅炉的调查表明^[3], 没有任何单一指数能够对其结渣和黏污性质作出准确的判断.

岑可法等^[1]根据煤灰中硅、铝的含量关系将熔融煤渣归结为结晶型灰渣、塑性灰渣和玻璃体渣. 这

收稿日期: 2008-05-28 责任编辑: 柳玉柏

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50576005); 湖南省教育厅重点基金资助项目 (05A016)

作者简介: 何金桥 (1973—), 男, 湖南衡阳人, 博士研究生. E-mail: 8710054@163.com

不仅没有反映出煤灰中其他成分对结渣的影响，而且灰渣的结晶程度主要受到燃烧温度和气氛等因素的影响，在微观上主要体现在晶粒的细化程度和晶间缺陷上，因此，这种分类方式并不能准确反映熔融煤灰在燃烧设备内壁上的沉积程度。同时，煤粉气流在炉内燃烧时，温度较高，煤灰成分的熔点并不一致，加之灰分与耐火材料一般含有硅、铝成分^[4]，熔融煤灰在耐火材料上的结渣过程实质是一个复杂的多相凝聚过程。这个过程直到使相互之间结合的自由能降到最小^[5-6]。这使得结渣过程中既有凝结成核的晶相，又有无定形的非晶玻璃相存在。晶相成分耐温性较好^[5]，不同晶相间的结合较差，而非晶相成分则容易导致灰渣凝聚成块^[7]，因此耐火材料表面处灰渣的结晶程度直接影响到两者的结合强度。目前有关融煤灰在耐火材料表面冷却后的结合强度大多采用机械方法，如振动、压痕等方法，这些方法具有较大的随机性，而且只能比较相对大小。

煤粉气流燃烧过程各阶段的气氛和温度不同，分布于炉内煤粉燃烧气流不同行程处的耐火材料与熔融煤灰的结合作用并不一致^[8-9]，因此，通过煤粉燃烧实验，并借助 X 射线衍射仪等来分析煤粉燃烧行程各处熔融煤灰在耐火材料的结渣时的物相与结晶程度，不仅能够提高煤灰在耐火材料上结渣程度预测的准确性，而且有助于提高耐火材料的抗结渣性能。

1 实 验

为研究粉煤燃烧过程对锅炉卫燃带耐火材料的结渣特性，实验选取了 2 种电厂典型耐火材料，根据火电厂的使用特点加工制作成长 90 mm、宽 60 mm、厚度为 5 mm 的耐火板，并在 1 550 °C 下烧结 5 h 而成。A 型耐火板为刚玉质耐火板，其成分（质量分数）：刚玉 90%，Cr₂O₃ 为 5%，ZrSiO₄ 为 5%；B 型耐火板为 SiC 质耐火板，其成分（质量分数）：刚玉 15%，Cr₂O₃ 为 10%，ZrSiO₄ 为 5%，SiC 为 70%。

实验煤样的灰成分（质量分数）：SiO₂ 为 47.29%，Al₂O₃ 为 34.65%，Fe₂O₃ 为 3.23%，TiO₂ 为 0.35%，CaO 为 3.06%，MgO 为 1.26%，SO₃ 为 3.57%，P₂O₅ 为 1.53%，K₂O 为 1.19%，烧失量为 3.87%。煤样通过磨煤机制粉后，喷入到煤粉燃烧实验炉中进行燃烧，得到布置于沿煤粉气流不同位置处耐火板的结渣渣样。通过对渣样成分变化与结晶程度来分析灰渣与刚玉质耐火板的结渣特性。由此可知，实验煤样的灰分中 Fe₂O₃、TiO₂、CaO 等碱性金属氧化物的含量较少，灰熔点较高；但是中性的 Al₂O₃ 含量较高，而 SO₃、P₂O₅、K₂O、Na₂O 高温条件下气化，灰渣中的含量一般较少，对结渣的特性影响不大，因此影响灰渣与耐火板之间结合强弱主要取决于 Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂ 和 CaO 与耐火板在高温下的物相变化特性以及由此导致的结晶程度的变化。

整个实验过程在单火嘴卧式煤粉燃烧实验炉中进行，该系统（图 1）由华中科技大学煤燃烧国家重点实验室研制，采用煤粉气流燃烧在线控制以及燃烧工况在线检测。

该实验炉炉膛截面为矩形结构，沿炉膛长度方向分别布置有 7 个温度测点。实验用耐火板被水平卡入炉膛耐火砖中，且位于温度测点的正下方。煤粉被热一次风送入炉膛后不断与侧二次风混合燃烧，并不停地与燃烧气流不同位置处的耐火板接触，由于各处温度和化学反应作用的影响，形成不同的板渣结合渣样。

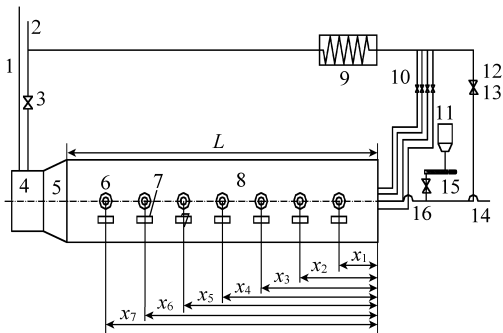


图 1 单火嘴卧式煤粉燃烧实验炉系统

Fig. 1 Experimental pulverous coal combustion boiler system with single burner nozzle

- 1——排烟管；2——冷风管；3——烟气再循环管；4——热交换器；5——冷却水套；6——温度测点；7——实验耐火板；8——实验炉本体；9——电热式空气预热器；10——热二次风管；11——给粉仓；12——热一次风管；13——闸阀；14——油枪；15——螺杆泵；16——单火嘴风粉喷管；L——炉膛长度；x₁, x₂, …, x_i 为各温度测点、耐火板与单火嘴喷嘴之间的距离，i = 1, 2, …, 7

2 实验结果与分析

2.1 实验灰渣形貌特性分析

不同煤种的可燃成分存在较大的差别,这对于煤粉气流在炉内的着火、燃烧过程的温度分布都会产生较大影响。煤样的着火性能主要取决于挥发分与灰分的含量,一般挥发分含量越高,越容易着火;灰含量越高,着火所需吸热量越大,着火性能下降;同时较低的氧含量也有利于提高燃料的可燃性。煤的元素分析结果表明,在空气干燥条件下,煤样的灰分为 27.73%,挥发分为 9.82%。因此,煤样的着火性能一般。煤粉燃烧过程距离煤粉火嘴不同位置处的测点测试所得最高温度分别为 $x_1 = 1\ 210\ ^\circ\text{C}$, $x_2 = 1\ 179\ ^\circ\text{C}$, $x_3 = 1\ 430\ ^\circ\text{C}$, $x_4 = 1\ 320\ ^\circ\text{C}$, $x_5 = 1\ 017\ ^\circ\text{C}$, $x_6 = 778\ ^\circ\text{C}$ 。温度检测结果表明,该煤种在炉内的燃烧情况总体上良好,但存在较大的回流,在炉膛入口 x_1 , x_2 处形成挥发分燃烧区,然后再进行固定碳的着火燃烧。图 2, 3 为粉煤气流燃烧过程不同温度测点处耐火板向火侧的结渣渣样形貌。实验炉总的运行时间为 18.45 h,最大连续运行时间为 5.08 h,各测点的最高温度均出现在最大连续运行时段。

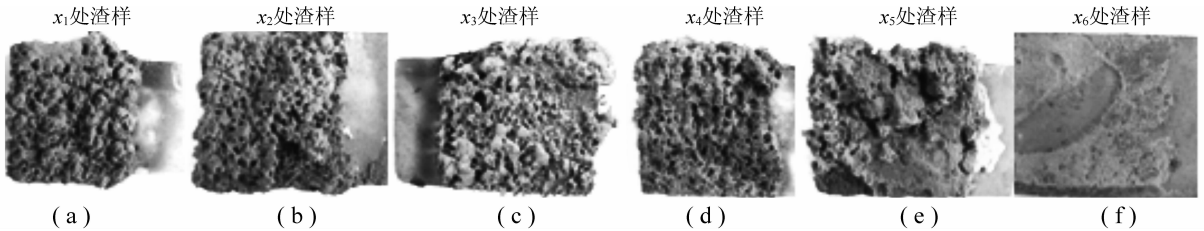


图 2 煤样 II 燃烧过程 A 型渣样形貌

Fig. 2 Slagging samples photos of A blocks during pulverized coal stream combustion

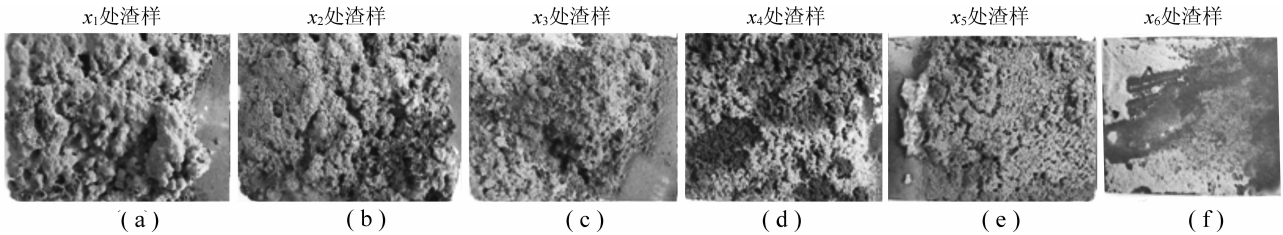


图 3 煤样 II 燃烧过程 B 型渣样形貌

Fig. 3 Slagging samples photos of B blocks during pulverized coal stream combustion

图 2 为燃烧过程不同温度测点处刚玉质耐火板向火侧的结渣渣样形貌。各耐火板上的灰渣除 x_6 处为沉积灰外,其余各处渣样与耐火板结合的较为紧密, x_1 , x_2 , x_3 和 x_4 处渣样表面上的渣颗粒相互之间以及与底层渣均相互黏连,特别是 x_1 , x_2 处的渣颗粒则分散的更为均匀、致密。焦炭颗粒开始着火燃烧区域,其表面化学反应按下式进行: $\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$, $2\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}$ 。

在浓度差作用下,表面的 CO_2 向颗粒内部扩散,反应生成 CO ,而 CO 则向周围环境扩散与氧进一步反应生成 CO_2 ,因此掉落在 x_2 处耐火板上的煤粒由于与氧的接触空间少,易形成还原性的灰渣环境,导致灰渣在较低的温度下产生熔融,造成了较为严重的结渣现象。由于受还原性气氛作用, x_1 , x_2 处煤灰熔融性较为明显,基本上形成了大渣块;尽管 x_3 , x_4 处的测点温度较高,但是仍为颗粒状灰渣,这说明此两处灰渣表面的灰分熔融程度较低,流动性较差,不足以聚合成大渣块。

图 3 为燃烧过程不同温度测点处碳化硅耐火板向火侧的结渣渣样形貌。耐火板上的灰渣均比较松散,与碳化硅质耐火板黏结作用较弱,尤其 x_6 处熔融煤灰已成为积灰,轻轻扫去,即可见到耐火板本色。但是受还原性气氛作用, x_1 , x_2 处煤灰熔融性较为明显,基本上形成了大渣块; x_3 , x_4 处的灰渣,仍为颗粒状灰渣,但与图 2 对应位置处的渣样比较可知,该煤样熔渣在 A 型耐火板上的黏结作用明显强于 B 型耐火板。 x_3 , x_4 处 A 型耐火板上的冷却熔渣收缩明显,熔融态的玻璃态物质较好地润湿了渣粒灰渣处的 A

型耐火板，并使渣、板黏连在一起，B型耐火板除 x_1 、 x_2 除外，渣粒之间和渣、板之间的这种润湿作用不明显。

燃用煤样的灰分中 Si、Al 的含量较为丰富，而碱性的 Fe_2O_3 、 TiO_2 、CaO 等的含量较少，因此从化学反应平衡作用来看，A型耐火板上的渣板结合作用将朝着 Al_2O_3 减少的方向，B型耐火板上一般会有一薄层 SiO_2 保护层，将朝着 SiO_2 减少的结合方向进行结合，这将使得渣、板之间的结合作用减弱。这说明碳化硅质卫燃带更适用灰中 Fe_2O_3 、 TiO_2 、CaO 等碱性氧化物的量较少的酸性煤灰煤种。

2.2 灰渣结晶特性分析

一定温度条件下的熔融煤灰冷却时不可能完全转变为晶相物质，因而存在一定量的非晶相玻璃态物质。非晶相粒径要比晶相小得多，灰渣冷却时更加容易出现位错等缺陷，造成了熔融煤灰与耐火板的结渣，因此，熔融煤灰冷却过程的结晶程度直接影响到灰板间的结渣程度。在 XRD 衍射光谱中，非晶相的缺陷使得 X 射线发生散射，并丧失了明确的取向性，从而导致衍射峰消失，或者形成具有较大半高波峰宽的非结晶峰，所以可以据此分析渣样的结晶程度，其计算可采用下式，即 $C = I_c/I_{cs} \times 100\%$ ，其中， C 为结晶度，%； I_c 为所有结晶峰的衍射强度； I_{cs} 为所有结晶与非结晶峰的强度。

熔融煤灰在炉内耐火板上结渣的多少既与煤粉气流的燃烧工况有关，也与煤灰成分与含量有关，但是熔融煤灰能否在耐火板上形成结渣，则主要取决于渣板之间的结合特性。图 4 为沿煤粉气流燃烧行程，贴近耐火板厚度约为 1 mm 的灰渣样品的结晶度曲线。

图 4 表明，灰分中碱性金属氧化物含量较低，煤粉气流燃烧过程中，由于 2 种耐火材料的成分存在较大差别，高温熔融煤灰冷却时的结晶变化趋势存在较大的差别，结晶程度及其极值点出现的位置也不一致。

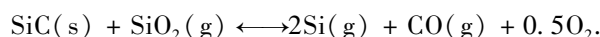
在焦炭颗粒燃尽阶段以前的各燃烧行程中，B型耐火板与熔融煤灰的结晶度明显高于 A型耐火板；并在燃烧强度最大、温度最高的区域达到最大值，约为 58%。A型耐火材料在粉煤焦炭颗粒开始着火燃烧时，燃烧产生的煤灰在耐火板上的熔融性和黏附作用最强，灰渣结晶度达到最小，约为 35%，这也与渣板的实际结合情况相一致，因此该结晶度较好地反映了燃烧过程熔融煤灰冷却时渣板之间的黏结强弱趋势。这说明 SiC 质耐火板更适合应用于燃用灰分中碱性金属氧化物含量较低煤种的电站锅炉。

2.3 耐火板高温性能对结渣的影响

氧化铝按生成温度可分为低温氧化铝和高温氧化铝 2 类，低温氧化铝包括 $\rho - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\chi - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\eta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ；高温氧化铝包括 $\kappa - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 。随着温度的升高，低温相氧化铝不断烧结转化为高温相氧化铝，随温度升高的相变次序为： $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ 。

这是一个不断脱去羟基的过程，同时产生阴离子空穴，而且只要温度足够高，该过程将不断进行，直到失去所有的羟基。氧化铝内部缺陷产生的阳离子空穴将中和烧结过程的阴离子空穴^[10]，从而生成 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 。实验煤样灰分的主要成分为 SiO_2 和中性的 Al_2O_3 ，碱性金属氧化物的含量虽较少，因此中性的氧化铝更多体现为碱性氧化物的特点。刚玉质耐火板的主要成分是 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ，这使得高温熔融煤灰中的 Al_2O_3 与耐火板接触时，一方面与 SiO_2 作用，生成莫来石 ($\text{Al}_2(\text{Al}_{2.8}\text{Si}_{1.2})\text{O}_{9.6}$)，另一方面则不断烧结生成 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 。因此，该煤样在刚玉质耐火板上的黏结强弱主要取决于温度和环境气氛的影响。

碳化硅质卫燃带通过高温下气化-凝结方式烧结而成^[11]。气化是指在 SiO_2 参与下的 SiC 晶格分解所导致。由于每个 SiC 晶粒上都有一层氧化薄层 SiO_2 ，在温度升高时就会挥发，其总反应为



反应式中，正反应为气化反应，逆反应则可看作是凝结反应。由图 1 可知， x_2 为焦炭颗粒着火燃烧

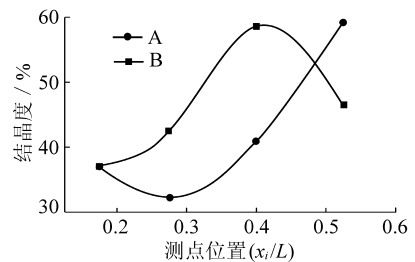


图 4 渣板结合处灰渣结晶度

Fig. 4 Crystallinity of slagging samples located on the surface of fire-resistant board

区域,为还原性结渣气氛,此时灰熔点较低。 x_3 , x_4 处温度较高,为煤粉气流旺盛燃烧区,尤其 x_3 处温度应为最高,由于燃烧需要消耗大量的氧,同时熔融煤灰中 SiO_2 的含量较高,将促使上述反应向正反应方向进行,减少了 SiO_2 的聚集,有利于减少非晶态物质的存在,因此,在炉内燃烧强度最大的区域, SiC 质耐火板上熔融煤灰的冷却后结晶度达到最大。

3 结 论

(1) 为减少电站锅炉卫燃带上的结渣, SiC 质耐火材料更适合应用于燃用灰分中碱性金属氧化物含量较低的酸性煤灰煤种。

(2) 煤粉灰分中的酸性 Al_2O_3 含量较高,碱性金属氧化物的含量较低,高温熔融煤灰中的 Al_2O_3 与刚玉质耐火板接触时的黏结作用,取决于熔渣中 Al_2O_3 的相变特点和其它成分在刚玉中的沉积特点,因此,环境温度和气氛对渣板之间的影响较大。

(3) 灰渣的结晶度较好地反映了灰渣与耐火板黏结作用。实验粉煤灰灰分中碱性氧化物含量低,在同等条件下, SiC 质耐火板上的灰渣结晶度大,渣板之间的结合作用差。因此,使用 SiC 质耐火材料有利于提高对该种煤粉燃烧时的抗结渣性能。

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和计算 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
Cen Kefa, Fan Jianren, Chi Zuohe, et al. Avoiding principle and computation of accumulating ash, slagging, abrasion and corroding for boiler and heat exchanger [M]. Beijing: Science Press, 1994.
- [2] Steenari B M, Lindqvist O, Langer V. Ash sintering and deposit formation in PFBC [J]. Fuel, 1998, 77 (5): 407-417.
- [3] Larry L. A mechanistic description of ash deposition during pulverized coal combustion: predictions compared with observations [J]. Fuel, 1993, 72 (10): 1 411-1 418.
- [4] 陈 敏, 于景坤, 王 楠. 耐火材料与燃料燃烧 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 2005.
Chen Min, Yu Jingkun, Wang Nan. Fire-resistant materials and fuel combustion [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 2005.
- [5] 徐祖耀. 相变原理 [M]. 北京: 科学出版社, 1988.
Xu Zuyao. Principles of phase transformations [M]. Beijing: Science Press, 1988.
- [6] 张 鉴. 冶金熔体和溶液的计算热力学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
Zhang Jian. Principles metallurgical computation thermodynamics [M]. Beijing: Metallurgical Industrial Press, 2007.
- [7] Kern D Q, Season R E. Surface fouling: how to limit [J]. Britain Chemical Engineering, 1999, 55 (6): 71-73.
- [8] Huffman G P, Huggin F E, Dunmyre G R. Investigation of the high-temperature behavior of coal ash in reducing and oxidizing atmospheres [J]. Fuel, 1991, 60 (7): 585-597.
- [9] Erickson T A, Allan S E, Mccollor D P, et al. Modeling of fouling and slagging in coal fired utility boiler [J]. Fuel Processing Technology, 1995, 44 (8): 155-171.
- [10] 刘 勇, 陈晓银. 氧化铝热稳定性的研究进展 [J]. 化学通报, 2001 (2): 65-70.
Liu Yong, Chen Xiaoyin. Advance in improving the thermal stability of alumina [J]. Chemistry Online, 2001 (2): 65-70.
- [11] 易中周, 王世恩, 谢志鹏. 碳化硅耐火材料的成型及其烧结性能研究 [J]. 云南大学学报 (自然科学版), 2002, 24 (S1): 121-125.
Yi Zhongzhou, Wang Shi'en, Xie Zhipeng. Study on gelcasting and property of recrystallized silicon carbide [J]. Journal of Yunnan University (Natural Sciences Edition), 2002, 24 (S1): 121-125.