

文章编号: 0253-2409(2015)02-0138-07

熔融灰渣侵蚀耐火材料的界面特性研究

徐荣声, 林雄超, 王永刚

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 研究了碱酸比不同的3种熔融煤灰(A、J1和J2)在莫来石和刚玉两种耐火材料上的界面特性。结果表明, A对莫来石和刚玉都有很好的润湿性, 而J1和J2对这两种耐火材料则经历由不完全润湿到润湿的过程。熔渣与耐火材料(S-R)界面宽度随着接触角减小而增大。从灰渣开始熔融至1520℃, 熔融煤灰J1在耐火材料表面上的接触角随着倾角的增加而减小; 当倾角为20°时, 其接触角突然增大。SEM-EDS分析表明, 由于界面反应, A比J1更容易渗透进入耐火材料内部。对于碱酸比不同的煤灰, 渗透和酸碱反应是熔渣对耐火材料腐蚀的关键。

关键词: 耐火材料; 灰渣; 侵蚀; 界面

中图分类号: TQ545 **文献标识码:** A

Morphological and interfacial characterization of molten slags on the refractory surface

XU Rong-sheng, LIN Xiong-chao, WANG Yong-gang

(School of Chemical and Environmental Engineering,

China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The interfacial properties between three types of coal slags (A, J1 and J2 with various base/acid ratio) and two refractory materials (mullite and corundum) were studied. The results indicate that the slag A has good wettability on both of refractory materials. While, the slags J1/J2 have experienced the process from incomplete wetting to whole wetting. The contact angles decrease with increasing of interface width of slag and refractory materials (S-R). The contact angles of J1 on mullite decrease with increasing of inclination angles from deformation temperature to 1520℃, but significantly increase when the inclination angle is 20°. The SEM-EDS analysis show that the quantity of slag A permeating into the refractory material is more than that of J1 slags because of interfacial reaction. The infusion and acid-base reactions are the key factors for the refractory corrosion.

Key words: refractory material; slag; erosion; interface

熔渣对炉壁的腐蚀是影响气化稳定性和气化成本的关键^[1-4]。在气化燃烧过程中, 煤中的矿物和无机物发生熔融, 部分黏附在作内衬的耐火材料上, 与其发生反应, 造成耐火材料的腐蚀和剥落。

熔渣对耐火材料腐蚀发生的几个物理化学过程主要有: 熔渣对耐火材料表面的润湿; 熔渣渗透到耐火材料的内部; 熔渣与耐火材料发生化学反应^[5]。熔渣对耐火材料的腐蚀, 与其组成和耐火材料的种类有很大关系^[6-8]。

煤灰的熔融温度、组成以及酸碱度等是关键的影 响因素^[5]; 此外, 灰渣对耐火材料的腐蚀作用还与耐火材料的组成和致密性有关, 它们对矿物间的反应和熔渣的渗透有重要影响^[9]。在灰渣开始熔

融后, 部分熔渣通过耐火材料表面颗粒的边缘和细微孔渗透到耐火材料内部; 同时, 耐火材料中游离态氧化铝进入熔渣中, 造成部分小颗粒溶解于熔渣中, 促使耐火材料的剥落^[10]。未渗透到耐火材料内部的熔渣通过聚合、固化等作用存在于耐火材料和熔渣的界面顶部。在这个过程中, 灰渣中分散的含铁矿物发生聚结或与耐火材料表面的一些矿物发生反应, 分布在界面的表层, 从而影响其表面张力和黏度^[11,12]。

熔融的煤灰颗粒在耐火砖表面的润湿性直接影响着其对耐火砖的沾污与腐蚀。若润湿性好, 熔融灰颗粒在耐火砖表面的黏附力强, 不易脱落, 容易渗透进入耐火材料的内部, 造成耐火材料中的自由氧

收稿日期: 2014-10-14; 修回日期: 2014-12-23。

基金项目: 国家自然科学基金(21406261); 北京市优秀人才资助(2013D009014000001)。

联系作者: 王永刚, 教授, Tel: 010-62339882, E-mail: wyg1960@126.com;

林雄超, 讲师, Tel: 010-62331048, E-mail: linxiongchao@163.com。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)。

化铝进入液相,材料结构被破坏,耐火材料成块剥落,影响气化工艺的稳定性和安全性^[2,10]。

接触角和 S-R 界面宽度是衡量润湿性的两个关键量,具体见图 1。根据杨氏方程,接触角等于

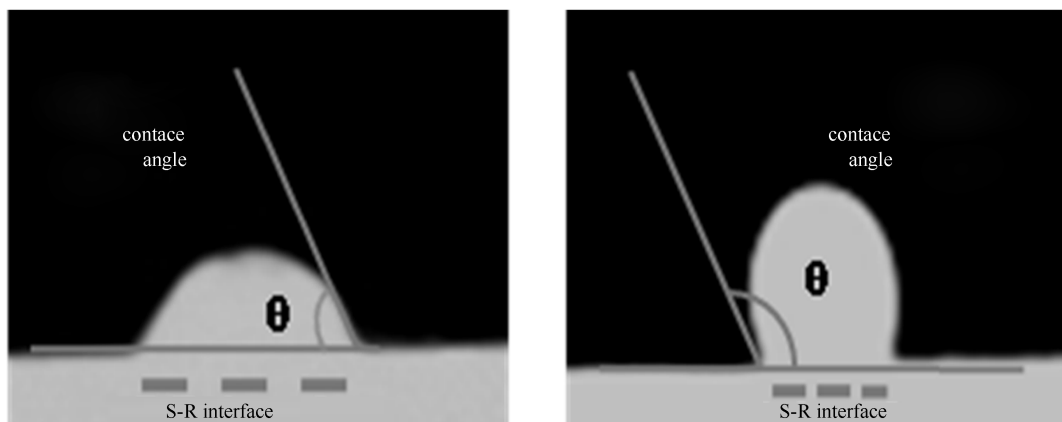


图 1 熔渣在耐火材料表面的接触角示意图

Figure 1 Diagram of contact angle and S-R interface width

熔渣在耐火材料上的形态变化是其对耐火材料的渗透、润湿以及化学反应等综合作用的体现。通过接触角、S-R 界面宽度以及熔渣在耐火材料上的形态变化等因素来研究不同煤灰熔渣对耐火材料腐蚀机理的差异化有重要的理论和实际意义。高温下,熔渣在具有一定倾角的耐火材料上受到重力和界面黏附力作用,这两种作用力的结果对熔渣的形态变化及其界面特性有重要影响,而相关研究的报道极少。了解倾角对熔渣形态变化和界面特性的影响对工业设计具有重要意义。

为了剖析炉渣对气化炉内耐火材料的腐蚀机理,实验主要考察高温下 3 种不同组成的熔融煤灰

90°是润湿与否的分界点。润湿性是熔渣对耐火材料腐蚀研究的关键。S-R 界面宽度的变化反应了表面润湿性的变化。

在莫来石和刚玉耐火材料表面上的界面特性变化规律,进而解析熔融矿物质的附着和对耐火材料的侵蚀机理。

1 实验部分

实验所用耐火材料为刚玉和莫来石。刚玉中氧化铝的含量大于 99%,含有少量的 SiO₂,熔点 2 050 °C,孔隙率为 15%。莫来石中氧化铝的含量为 71%~78%,熔点 1 850 °C,孔隙率为 23%。

依据 GB/T212—2008,制备好待用的煤灰(粒径小于 0.074 mm),通过 X 射线荧光分析检测其氧化物含量,分析结果见表 1。

表 1 原煤灰分的 XRF 分析

Table 1 Analysis of XRF about coal ashes

Sample	Composition w / %										B/A*	Si/Al
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MgO		
A	33.30	17.60	16.56	16.80	6.27	1.26	1.10	ND	ND	6.64	0.79	1.89
J1	52.11	32.13	5.94	3.02	2.03	1.31	1.16	1.09	0.45	0.42	0.14	1.63
J2	46.83	32.84	6.21	7.71	3.32	1.46	0.85	0.24	0.04	0.29	0.19	1.45

*: B/A is the ratio of base to acid, $B/A = (CaO + Fe_2O_3 + MgO + Na_2O + K_2O) / (SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2)$

将 3 种灰压制成直径和高分别约为 5 mm 和 10 mm 的圆柱形灰柱,质量为 0.20 g。将灰柱放在表面平整的刚玉或莫来石板(长和宽都为 25 mm,厚为 5 mm)上,水平推入管式炉内部中心的恒温区,然后调整耐火板与水平面的角度(0°、5°、10°、15°和 20°),在氧化性气氛(空气环境)下开始加热。

在 900 °C 之前的升温速率为 15 °C/min,900 °C 以上的升温速率为 5 °C/min。在温度上升过程中,通过 CCD 摄像机观测灰柱的变化,并记录相应的温度和图像。

2 结果与讨论

2.1 熔融煤灰对耐火砖表面的润湿性能

图2为实验所用煤灰在莫来石表面上的形态变化。由图2可以看出,A从开始熔融到全部熔化,对莫来石表面都具有较好的润湿性,接触角从90°开始逐渐减小;而J1和J2在莫来石表面经历由不完

全润湿到完全润湿的过程,接触角从90°开始,先增大后减小。这3种熔渣在刚玉表面具有类似的润湿情况。

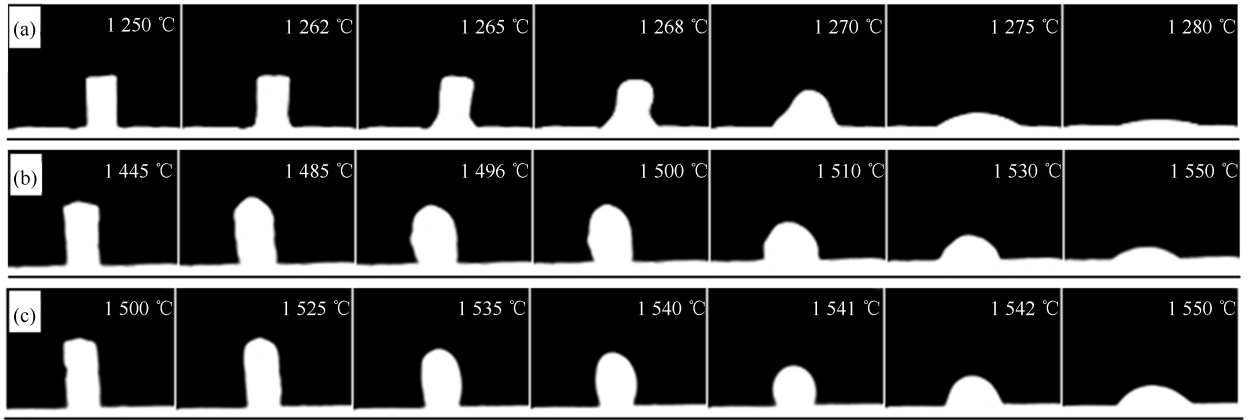


图2 灰渣在莫来石水平表面的形态变化

Figure 2 Morphology changes of slags on mullite surface in a horizontal plane

(a): A; (b): J1; (c): J2

矿物酸碱反应是熔渣对耐火材料腐蚀的主要化学反应。从耐火材料的分类来讲,刚玉和莫来石都属于中性耐火材料,但从煤灰化学组成上来看, SiO_2 和 Al_2O_3 都属于“酸性物质”,在高温下,容易与煤灰中的碱性成分发生矿物酸碱反应。当煤灰中碱性成分越多,其熔融后越容易与酸性耐火材料发生反应,并渗透到其内部。由表1可知,A的碱酸比(B/A)为0.79,明显大于J1和J2的0.14和0.19,所以熔渣A易与莫来石发生化学反应,对其表面具有较好的润湿性。S-R界面宽度随着接触角的减小而增

大。在实验过程中,熔渣J1和J2的S-R界面宽度变化较熔渣A的慢。这是由于A中的碱性组分含量较J1和J2高很多,在其开始有熔融发生时,熔融部分就会和莫来石表面的酸性矿物进行反应,即界面的化学反应,同时有部分熔体渗透进入耐火材料内部。而J1和J2作为酸性灰,其熔渣不易与莫来石发生化学反应,渗透是它们对莫来石腐蚀的主要作用形式。

表2为熔渣在耐火材料表面形态变化所经历的温度区间。

表2 熔渣在耐火材料表面形态变化经历的温度区间

Table 2 Morphological change of slags as a function of temperature range

	Contact angle*	$t(\text{A})/^\circ\text{C}$	$t(\text{J1})/^\circ\text{C}$	$t(\text{J2})/^\circ\text{C}$
Mullite	90°	1 255	1 460	1 490
	45°	1 273	1 531	1 549
	$\Delta t / ^\circ\text{C}$	18	61	59
Corundum	90°	1 250	1 467	1 491
	45°	1 270	1 513	1 536
	$\Delta t / ^\circ\text{C}$	20	46	45

*: left angle of the melt

由表2可知,在莫来石表面,从灰柱开始发生形态变化(接触角为90°)到接触角为45°的过程中,A所经历的温度区间 Δt 约为18°C,而J1和J2所经历的 Δt 分别为61和59°C。在刚玉耐火材料表面,从灰柱开始有形态变化(接触角为90°)到接触角为45°的过程中,A所经历的温度区间 Δt 为20°C,而

J1和J2所经历的 Δt 分别为46和45°C。由于这3种煤灰的灰熔点不同,从灰熔融温度无法比较它们在耐火材料表面的形态变化快慢。但从接触角由同样的起点到相同的终点,所经历的温度区间可以看出,A在很小的温度区间就可以完成与J1和J2相同的变化过程。这可能是由于A中碱性组分很高,

在其熔融过程中,与耐火材料发生更显著的矿物酸碱反应和渗透作用,对耐火材料有很好的润湿性,接触角始终小于 90° ;而 J1 和 J2 灰中的酸性成分占主要部分,灰柱开始熔融后,对酸性耐火材料经历由不润湿到润湿的过程(接触角从 90° 先增大后减小)。开始熔融之后,矿物酸碱反应发生的几率小,主要发生渗透过程,即部分熔体通过耐火材料的孔隙进入耐火材料内部,所以 J1 和 J2 所经历的温度区间较大。在刚玉和莫来石表面又经历不同的温度区间,这主要因为莫来石较刚玉具有更大的孔隙率。由于扩散在熔融态具有更高的速率,在莫来石表面,灰渣中先熔融的低熔点矿物部分渗透进入这些空隙,与

未熔融灰渣接触的几率较小,不能与其进一步反应形成较低熔点矿物;而刚玉的孔隙率很小,先熔融的矿物与未熔融灰渣进一步反应形成具有较低熔点的共熔体,加速了元素在熔渣和耐火材料间的扩散速率,从而造成形态变化较快。

2.2 不同倾角对熔融煤灰形态变化的影响

在气化炉底部的设计中,耐火材料的设置具有一定的倾斜角度,重力和界面黏附力对灰渣的形态变化都有重要的影响。

J1 在具有不同倾角的莫来石和刚玉表面上的熔融形态变化见图 3。

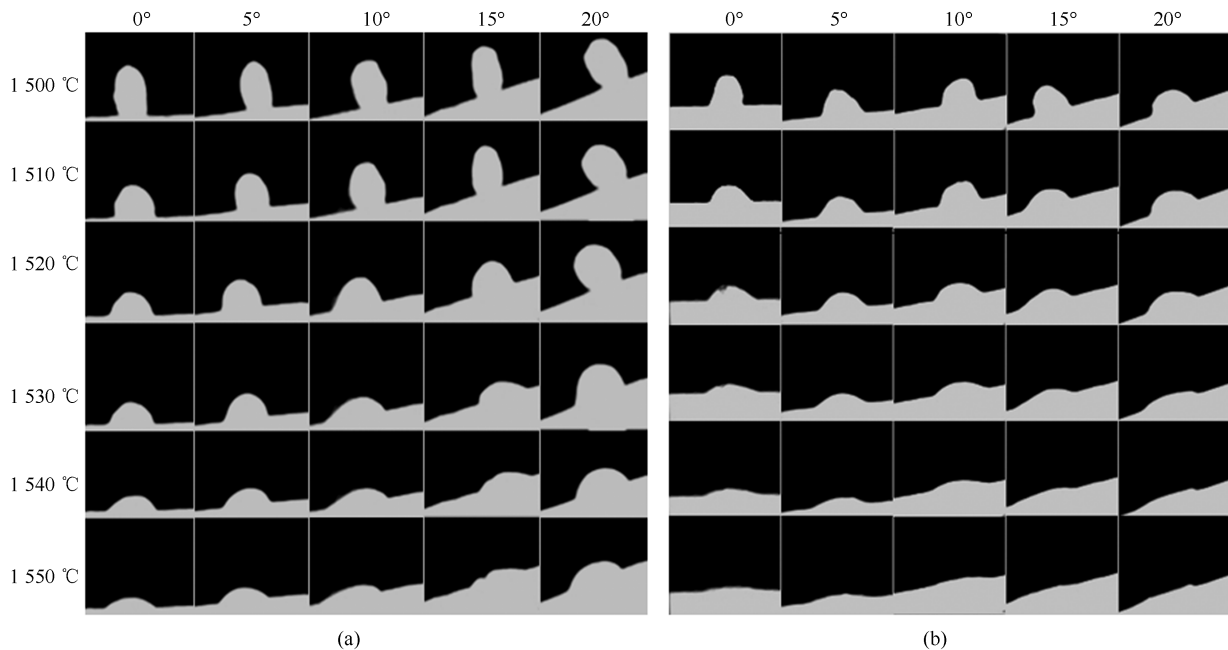


图 3 不同倾角对接触角的影响变化

Figure 3 Change of contact angle of J1 ash cylinder on the refractory surface

(a): mullite; (b): corundum

耐火材料与水平面的倾斜角度分别为 0° 、 5° 、 10° 、 15° 和 20° 。由于重力和黏附力的共同作用,倾斜角度不同,熔融灰柱的形态变化各异。由图 3 可知,在莫来石表面,当倾角从 0° 增加到 15° ,熔体在耐火材料表面上的接触角随着倾角的增大而减小,而倾角为 20° 时,其接触角突然变大,S-R 界面宽度变小。相同材料间的黏附力在温度不变的情况下是恒定的。在莫来石表面,当温度低于 1520°C 、倾角小于 15° 时,随着倾角的增大,重力对熔渣的形态变化影响逐渐增大,S-R 界面宽度增加,熔渣向较低一侧平铺或流动;在较高一侧,接触角几乎没有变化。在这个过程中,虽然重力作用逐渐增大,但黏附力还是起主要作用。在相同温度下,当倾角为 20° 时,重

力的作用影响明显增大,S-R 界面宽度的增加随温度升高明显减小,熔渣向较低一侧的运动既有流动又有滚动。而在刚玉表面,倾角对 J1 的形态变化影响不大。由于刚玉的孔隙率较低,表面光滑度比莫来石高很多,先熔融的低熔点矿物未能很快地渗透进入耐火材料内部,而是与未熔融的高熔点矿物反应,形成低熔点共熔体,加速了元素在熔体和刚玉之间的扩散。所以熔渣 J1 在刚玉表面比在莫来石表面更容易渗透和润湿。根据文献^[13],当接触角小于 90° 时,粗糙度越大,越容易润湿;当接触角大于 90° 时,则相反。而煤灰组成复杂,成分间的熔点不同,且通过复杂的化学反应可生成低熔点共熔物,造成对耐火材料的渗透作用不同步,从而影响界面的润

湿性。所以,粗糙度不是唯一影响灰渣对耐火材料润湿性的因素。熔渣 J1 与莫来石的界面宽度及接触角随温度的变化见图 4。由图 4 可知,S-R 界面宽度随着温度的升高而增加,与其所对应的接触角在减小。界面宽度增加的幅度与接触角减小的幅度并

不一致。这主要是因为 S-R 界面的润湿作用和渗透作用同时发生,造成接触角减小幅度比界面宽度增加的幅度大。界面宽度是熔渣对耐火材料润湿和侵蚀的反应。熔渣对耐火材料的润湿机制不仅与表面润湿有关,更与渗透和化学反应有重要关联。

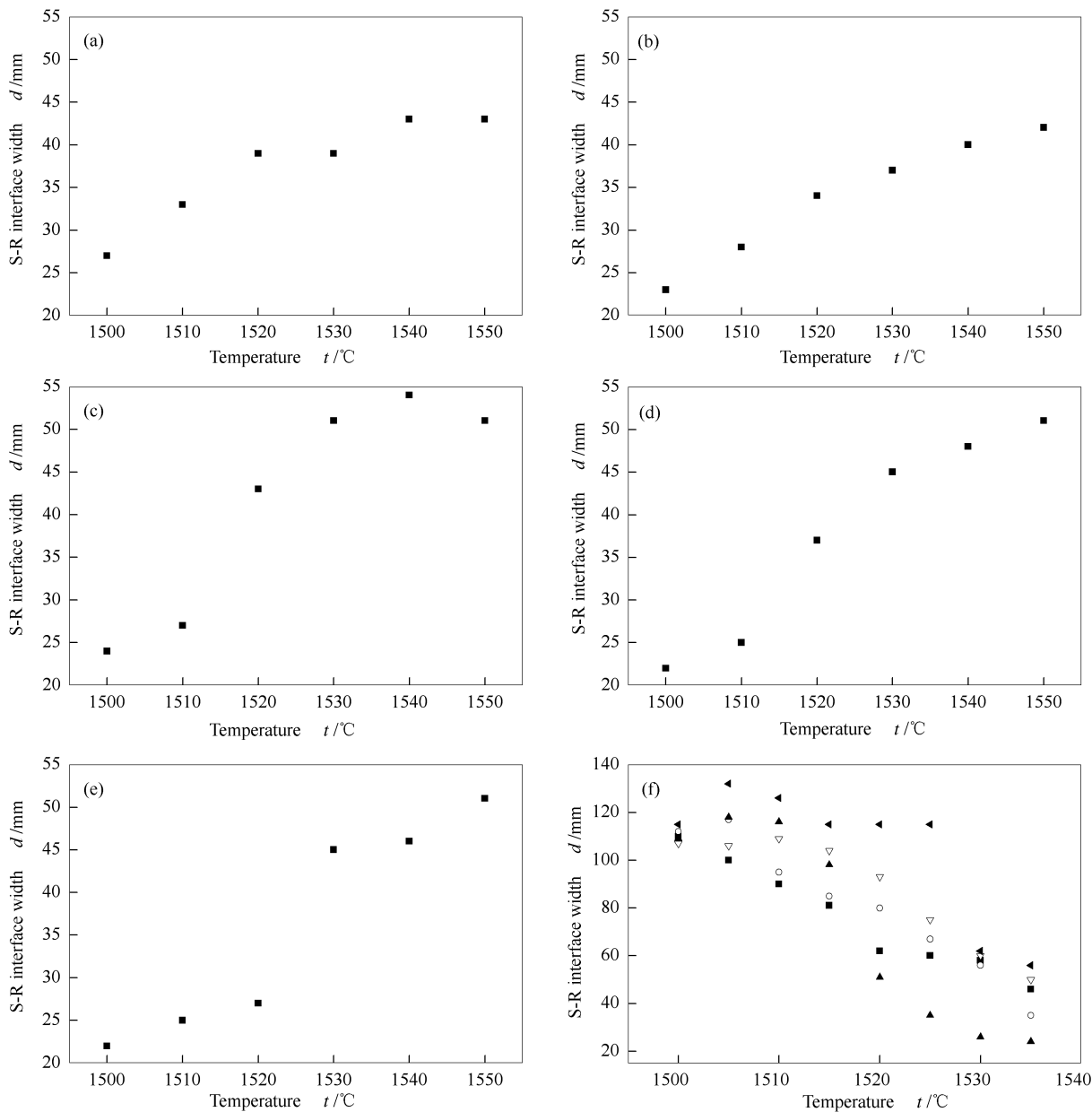


图 4 J1 在不同倾角的莫来石表面上接触角和 S-R 界面随温度的变化

Figure 4 Changes of contact angle and S-R interface width with temperature of J1 on mullite surface with different inclination (a): 0°; (b): 5°; (c): 10°; (d): 15°; (e): 20°; (f): the left contact angle of J1 on mullite ■: 0°; ○: 5°; ▲: 10°; ▽: 15°; ◀: 20°

2.3 熔渣与耐火材料的界面特性分析

熔渣在耐火材料上形态的变化反应了其在耐火材料上的熔聚、渗透、润湿、流动以及与耐火材料的界面反应等特性。图 5 为熔渣在耐火材料上形态变

化的扫描电镜图像配合 X 射线能谱分析。

由图 5 可知,在高温下,熔渣中的含 Fe 矿物发生聚集,其含量在局部有明显的增加。在 A 与莫来石的界面主要由玻璃态和少量的结晶态组成。结晶

态物质的形状类似针状,可能是尖晶石类矿物。此类矿物的熔点一般较低,易和其他矿物形成低熔点物质,降低了煤灰熔点。在 J2 与莫来石的界面主要由玻璃态和大量的絮状结晶态组成,这些絮状结晶态物质可能是长石类矿物,如钙长石等^[14]。这类矿物的熔点较高,在铁含量较低的熔渣中,不易形成更多的低熔点矿物,所以 J2 具有较高的灰熔点。由图 5 还可知,在 J2 与莫来石的反应中,Ca 和 Si 结合在一起,形成长石类矿物,在熔融过程中,通过莫来石

的孔隙,渗透到其内部。通过对比可以发现,A 中有大量的 Fe、Ca 等元素渗透进入莫来石内部,与 J2 中极少的渗透量有较为明显的差别。这反映出碱性熔渣与莫来石发生了矿物酸碱反应,为进一步反应或渗透提供了通道,从而有更多的碱性元素如 Fe、Ca 等进入莫来石内部;而酸性成分较多的 J2 熔渣,主要是通过渗透进入莫来石内部,渗透量有限,Fe、Ca 等元素进入莫来石内部量较 A 的少。

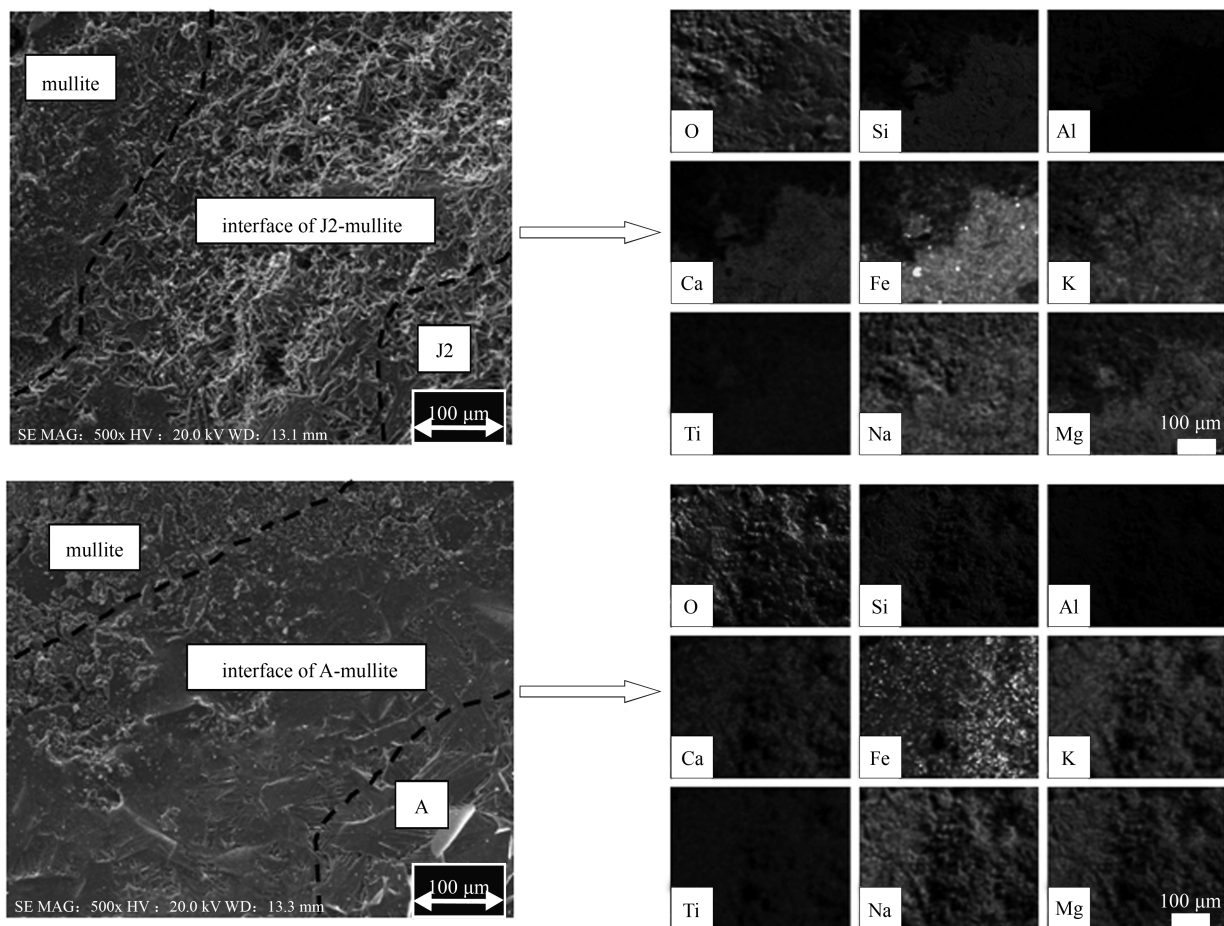


图 5 灰渣与莫来石反应界面的 SEM-EDS 分析

Figure 5 SEM-EDS images of interface of slag with refractory

3 结论

组成不同的熔融煤灰在耐火材料界面具有不同的作用效果。碱性成分较高的煤灰 A 对莫来石、刚玉这类耐火材料的主要作用是矿物酸碱化学反应和渗透,而酸性灰 J1 和 J2 对这类耐火材料的侵蚀主要通过渗透作用来体现。由于重力作用,熔渣在不同倾角的耐火材料上的形态变化不同。倾角从 0° 增加到 15° 的过程中,熔渣的流动性增强;当倾角增加到 20° 时,熔渣形态变为类球状,在耐火材料上有

一定的滚动痕迹。分析表明,由于矿物酸碱化学反应,A 熔渣进入耐火材料内部的量较 J2 熔渣多。矿物酸碱反应和渗透作用是熔渣对耐火材料腐蚀的关键。

在工业气化炉中有一定的燃烧层来为气化反应提供热量,而燃烧层就处于富氧气氛;其次,燃烧层处于整个气化炉中温度最高的地方,灰渣在此处熔融结渣可能性最大;在铁含量较低时,其他矿物在高温下的演变和熔融等物理化学特点受所处气氛的影

响较小。所以,空气气氛下的实验数据对气化过程中氧化层熔渣与耐火材料界面行为研究具有较好的

指导意义,对研究铁含量很低的熔渣侵蚀耐火材料机理具有很好的参考作用。

参考文献

- [1] SUKUL G, BALARAMAKRISHNA P V. A review of refractory linings for gasification reactors[J]. *J Aust Ceram Soc*, 2014, **50**(2): 83-92.
- [2] GEHRE P, ANEZIRIS C G, VERES D, PARR C, FRYDA H, NUROTH M. Improved spinel-containing refractory castables for slagging gasifiers[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2013, **33**(6): 1077-1086.
- [3] SUKUL G, BALARAMAKRISHNA P V, HERWADKAR S V. Investigation of refractory lining in hot gas generators[J]. *Inter Ceram*, 2010, **59**(3/4): 209-212.
- [4] GEHRE P, ANEZIRIS C G. Investigation of slag containing refractory materials for gasification processes[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2012, **32**(16): 4051-4062.
- [5] KWONG K, PETTY A, BENNETT J, KRABBE R, THOMAS H. Wear mechanisms of chromia refractories in slagging gasifiers[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2007, **4**(6): 503-513.
- [6] BENNETT J P, KWONG K. Refractory liner materials used in slagging gasifiers[J]. *Refract Appl News*, 2004, **9**(5): 20-25.
- [7] TABER W A. Refractories for gasification[J]. *Refract Appl News*, 2003, **8**(4): 18-22.
- [8] 周俊虎, 赵晓辉, 刘建中, 杨卫娟, 黄镇宇, 岑可法. 锅炉内卫燃带上高熔点灰渣沉积机理分析[J]. *中国电机工程学报*, 2008, **28**(14): 20-26.
(ZHOU Jun-hu, ZHAO Xiao-hui, LIU Jian-zhong, YANG Wei-juan, HUANG Zhen-yu, CEN Ke-fa. Analysis on deposition mechanism of ash with high ash fusion temperatures on the heat-insulation layer in boiler[J]. *Chin Soc for Elec Eng*, 2008, **28**(14): 20-26.)
- [9] 高峰, 单晓伟. 煤灰在不同耐火砖表面的润湿性与腐蚀性研究[J]. *燃料化学学报*, 2012, **40**(7): 769-775.
(GAO Feng, SHAN Xiao-wei. Wettability and erodibility of coal ash on the surface of different refractories[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2012, **40**(7): 769-775.)
- [10] NAKANO J, SRIDHAR S, BENNETT J, KWONG K, MOSS T. Interactions of refractory materials with molten gasifier slags[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, **36**(7): 4595-4604.
- [11] KENNETH K T, BENNETT J, SRIDHAR S. Effect of temperature gradient on industrial gasifier coal slag infiltration into alumina refractory[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, **94**(12): 4507-4515.
- [12] RAWERS J, IVERSON L, COLLINS K. Initial stages of coal slag interaction with high chromia sesquioxide refractories[J]. *J Mater Sci*, 2002, **37**(3): 531-538.
- [13] 陆佩文. 无机材料科学基础[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1996, 117.
(LU Pei-wen. *Fundamentals of inorganic materials science*[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1996, 117.)
- [14] ZHANG J Y, ZHAO Y C, WEI C, YAO B, ZHENG C G. Mineralogy and microstructure of ash deposits from the Zhuzhou coal-fired power plant in China[J]. *Int J Coal Geol*, 2010, **81**(4): 309-319.