

## ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВА НА ДЕФОРМАЦИЮ ОБРАЗЦОВ ИЗ ЗОЛЫ УГЛЕЙ\*

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

**Представлены результаты по влиянию скорости нагрева в интервале 0,17–1,8 °С на деформацию золы энергетических углей. Установлено, что температурно-деформационные характеристики образцов золы, получаемые при скоростях нагрева  $\geq 1,3$  °/с, позволяют определить температуру начала шлакования с высокой точностью без данных о валовом химическом составе золы.**

Решение практических задач по обеспечению бесшлаковых режимов сжигания углей в пылевидном состоянии в основном базируется на температурных характеристиках золы, уносов, золошлаковых отложений. В качестве показателей (характеристик) золы принимают температуры, соответствующие резким изменениям различных физико-механических свойств образцов (усадка, деформация под нагрузкой, электросопротивление и т.д.). Последние, как правило, связывают с изменением фазового состава и агрегатного состояния. Анализ различных методов по определению температурных характеристик золо-шлаковых материалов, утвердившихся в отечественной практике [1], а также новых методов, разработанных в различных фирмах за рубежом [2–5], позволяет отметить следующее.

Температурные показатели, характеризующие физико-механические свойства и агрегатное состояние, получают при скоростях нагрева 0,1–0,17 °/с, следовательно, они не соответствуют реальным процессам взаимодействия и фазообразования в минеральной части углей в условиях пылевидного сжигания.

Задачу настоящей работы составляло исследование влияния скорости нагрева на температурные характеристики образцов золы различных углей.

При изготовлении лабораторной установки для решения поставленной задачи в основу был положен метод Бунте–Баума [1], широко распространенный за рубежом (особенно в Германии), но отличающийся по следующим признакам.

Использовали высокотемпературную вертикальную печь с рабочим объемом  $d \times h = 75 \times 120$  мм с карбидокремниевыми (SiC) нагревателями, обеспечивающими максимальную температуру 1300–1350 °С. Образец, спрессованный из золы в виде цилиндра размером  $d \times h = 10 \times 10$  мм, вводили и фиксировали в рабочем объеме печи при температуре 800 °С с помощью нижнего алундового штока. После нагрева образца до  $t \sim 800$  °С и кратковременной выдержки он нагружался верхним алундовым штоком, имеющим температуру  $t = 800$  °С и при необходимости дополнительным грузом (до 300 г), размещаемым на полке штока. Одновременно с нагружением образца включалась система автоматического регулирования теплового режима печи, обеспечивающая постоянную скорость подъема температуры в пределах 0,17–1,8 °/с, в интервале 800–1300 °С. Постоянство скорости нагрева контролировали по ходу зависимостей температура печи – время, фиксируемых с помощью двухкоординатного потенциометра. Перемещение верхнего штока, связанное с деформацией образца в интервале температуры 800–1300 °С, фиксировали с помощью тензометрического моста на диаграмме двухкоординатного потенциометра в виде зависимостей «относительная деформация в процентах – температура» (рис. 1–5). Сопоставление этих данных с изменением температуры печи во времени позволило, при анализе результатов с помощью дифференцирования, получить вид зависимостей скорости деформации от температуры.

\* Работа выполнена при поддержке гранта губернатора Челябинской области (Гр. Ур. Чел. № 04-03-96072).

Исследованию подвергали образцы, изготовленные из продуктов стандартного озоления ( $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) углей Кузнецкого, Экибастузского и Березовского месторождений. Образцы для исследования получали прессованием ( $\sim 10\text{ кг/см}^2$ ) в металлической матрице. В качестве связующего использовали добавку декстрина. После прессования образцы подвергали нагреву и выдержке в лабораторной печи при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 3 часов в воздушной атмосфере. Идентичность образцов одной партии после прессования и термической обработки оценивали по величине кажущейся плотности, рассчитываемой из данных о массе и геометрических размерах. В пределах партии максимальное отклонение плотности от среднего значения не превышало 4–6%.

Исследование фазового состава продуктов озоления показало, что для кузнецкого и экибастузского углей он качественно одинаков и представлен: кварцем  $\alpha\text{-SiO}_2$ , оксидами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , сульфатом кальция  $\text{CaSO}_3$ , монтмориллонитом. Дополнительно к указанным в продуктах озоления кузнецкого угля обнаруживается полевой шпат (твердый раствор  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ). Продукт озоления кузнецкого угля, по сравнению с таковым от экибастузского угля, характеризуется повышенным содержанием монтмориллонита и сульфата кальция. Продукт озоления березовского угля, в основном, представлен фазами на основе кальция:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$  и незначительным количеством полевого шпата  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{AlSi}_3\text{O}_8$ . Валовой химический состав образцов представлен в таблице.

Валовой химический состав образцов

Уголь	Содержание в мол.% / мас.%										$t_{ин}$
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\Sigma\text{K}$	$\Sigma\text{K}$	
Кузнецкий	70,32	12,39	0,75	2,86	4,01	4,22	2,19	2,05	84,05	13,09	990
	59,7	21,20	0,93	6,60	3,40	2,70	3,23	2,25	81,80	11,60	
Берёзовский	25,59	8,96	0,40	3,34	45,49	20,32	0,26	0,44	31,16	66,5	995
	21,60	13,46	0,55	6,33	43,30	13,90	0,41	0,46	35,61	35,61	
Экибастузский	69,96	21,05	1,33	2,96	2,03	1,32	0,51	0,84	92,34	4,70	1150
	59,01	29,42	1,48	6,45	1,59	0,62	0,67	0,71	89,91	3,59	

Целесообразно отметить, что параметр  $t_{ин}$  – температура начала шлакования, приведенная в таблице является основным экспериментальным показателем при обеспечении бесшлаковочного режима при пылевидном сжигании углей. В практике за температуру начала шлакования принимают температуру несущего аэродинамического потока, при которой на неохлаждаемом металлическом зонде начинают формироваться шлаковые отложения, валовой химический состав которых соответствует составу летучей золы [6]. Однако, при этом отмечается, что формирование шлаковых отложений начинается при температурах, которые ниже на  $150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$  температур: а) интенсивного начала деформации и б) при которых имеет место инструментально фиксируемое спекание шлака при низких ( $\leq 0,17\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) скоростях нагрева.

Анализ экспериментальных результатов, представленных в настоящей работе, приводит к таким же выводам, но позволяет сделать однозначное заключение о роли скорости нагрева и исходного химического состава образцов на их температурно-деформационные характеристики. При минимальных ( $\leq 0,17\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) скоростях нагрева образцов из золы кузнецкого угля ход зависимостей «деформация – температура» без дополнительной нагрузки ( $\Delta P$ ) и при  $\Delta P = 250\text{ г}$  качественно одинаков (см. рис. 1а). На кривых изменения величины деформации можно выделить три температурных интервала  $770 \leq t \leq 920\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $920 \leq t \leq 1040\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $1040 \leq t \leq 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При скоростях нагрева  $0,42\text{--}0,45\text{ }^{\circ}\text{C}$  без  $\Delta P$  величина деформации в поле разброса экспериментальных данных практически не отличается от таковой при скоростях ( $0,17\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Приложение  $\Delta P = 250\text{ г}$  сопровождается увеличением деформации в температурных интервалах  $920 \leq t \leq 1040\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $1040 \leq t \leq 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , однако ход зависимостей «температура – деформация» качественно аналогичен таковым при скоростях нагрева  $0,17\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Вид температурно-деформационных зависимостей, получаемых при скоростях нагрева  $1,3\text{--}1,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , существенно отличается от рассмотренных выше. Величина деформации даже без дополнительной нагрузки ( $\Delta P$ ) оказывается существенно больше, чем при скоростях нагрева  $0,17\text{--}0,45\text{ }^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 1б). При этом температурно-деформационные зависимости, полученные при скоростях нагрева  $1,3\text{--}1,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  без  $\Delta P$ , имеют четко выраженный максимум при температурах

1025–1043 °С. По четырем образцам среднее значение температуры максимума деформации 1035 °С.

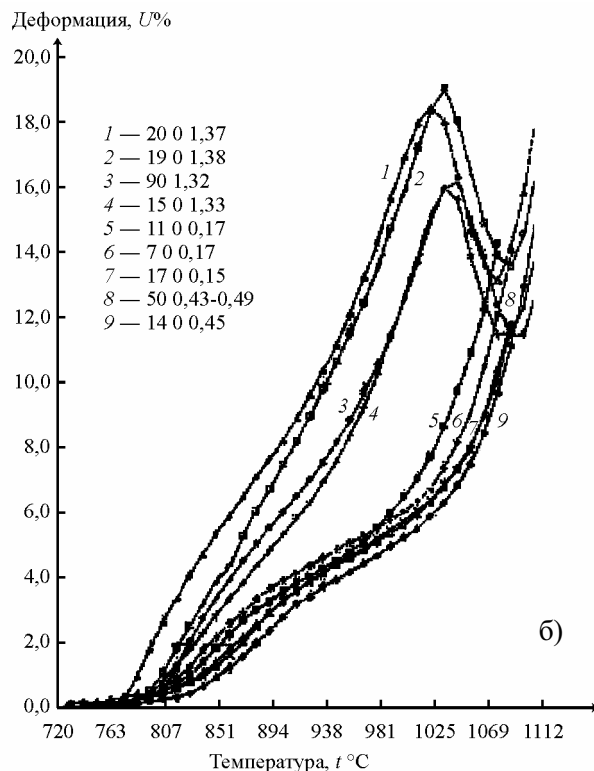
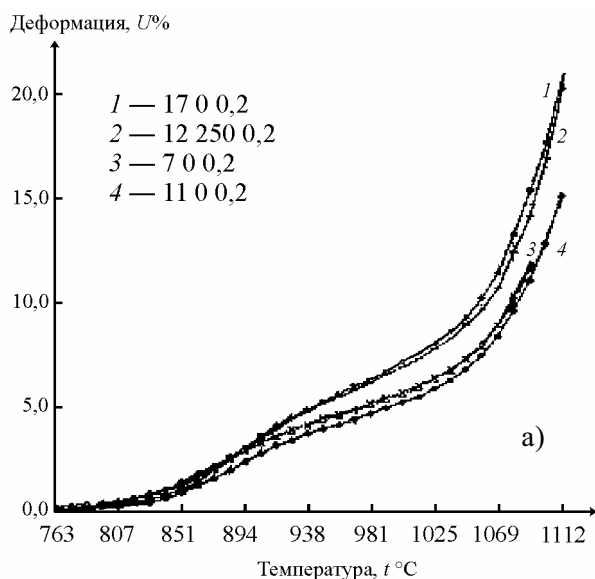


Рис. 1. Влияние нагрузки (а) и скорости нагрева при постоянной нагрузке (б) на деформацию образцов золы кузнецкого угля. Здесь и далее цифры у значков на поле графика соответствуют: номер образца, нагрузка в граммах, скорость нагрева, град/с

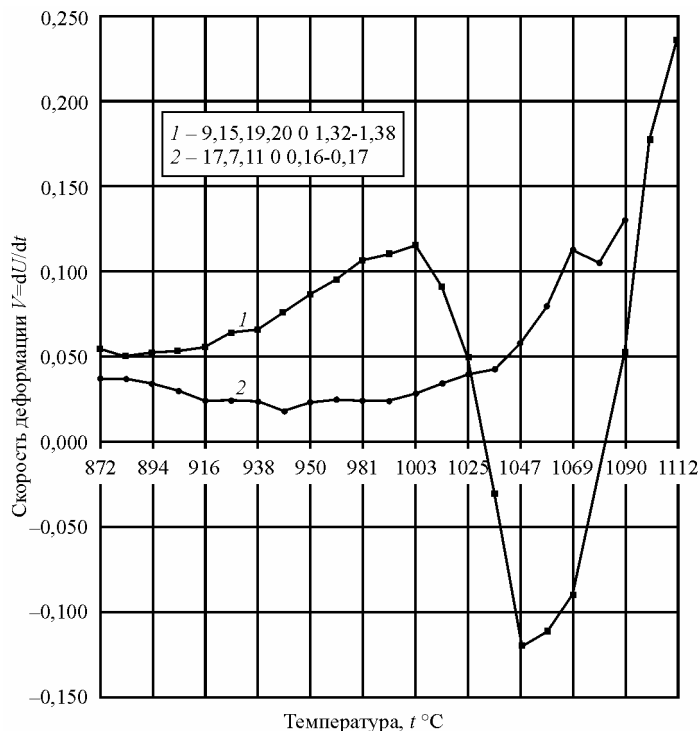


Рис. 2. Влияние скорости нагрева на среднюю скорость деформации образцов золы кузнецкого угля без дополнительной нагрузки

При средней температуре 1087 °С деформация проходит через минимум, а затем резко возрастает. Относительный «провал» деформации  $U_{\min}/U_{\max} \approx 0,71$ . Приложение дополнительной нагрузки  $\Delta P = 100$  г приводит к исчезновению максимума и вызывает монотонный рост деформации до предельных значений. Зависимость скорости деформации от температуры (при скоростях нагрева 1,32–1,38 °/с) характеризуется наличием максимума отвечающего среднему значению температуры ~990 °С (см. рис. 2), а при скоростях нагрева 0,16–0,17 °/с наблюдается монотонное возрастание скорости деформации.

Температурно-деформационные зависимости для образцов золы от экибастузского угля (см. рис. 3, 4) качественно аналогичны таковым для образцов золы кузнецкого угля. Отличия в количественном соотношении заключаются в следующем. Максимум на зависимостях «температура – деформация» (см. рис. 4а) наблюдается не только в экспериментах без  $\Delta P$ , но и при ее

величине в 100 г. С ростом  $\Delta P$  рельефность максимума уменьшается и при  $\Delta P = 250$  г появляется «плато» (см. рис. 3). Максимум деформации при высоких скоростях нагрева наблюдается при среднем значении температуры  $\sim 1200$  °С, а максимум скорости деформации (см. рис. 4б) несколько разный и в зависимости от нагрузки проявляется в интервале 1115–1221 °С, отвечающему среднему значению 1158 °С. Интенсивный рост деформации при экспериментах без  $\Delta P$  начинается, как у образцов из золы кузнецкого угля, при  $t \geq 1040$  °С.

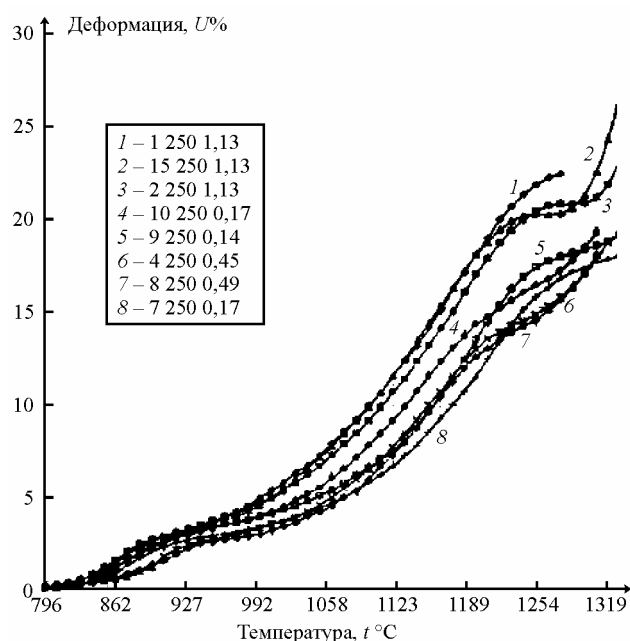


Рис. 3. Влияние скорости нагрева на деформацию золы экибастузского угля при дополнительной нагрузке 250 г

ва, прошедшие термическую обработку 800–1300 °С при скоростях нагрева 0,13–0,45 °/с имели серый цвет, достаточно высокую прочность, плотность и специфическую бочкообразную форму, получаемую при осевом сжатии цилиндра из пластического материала между подушками пресса. Объем образцов после эксперимента, меньше чем исходный. В ходе эксперимента образцы не прилипали к корундовым пластинкам и платиновой фольге, которые устанавливали на площадках нагрузочного и опорного штоков. Поверхность этих подложек оставалась чистой, что указы-

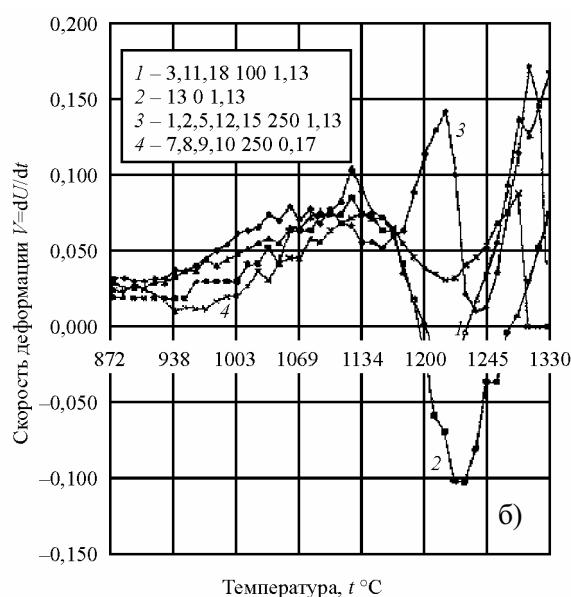
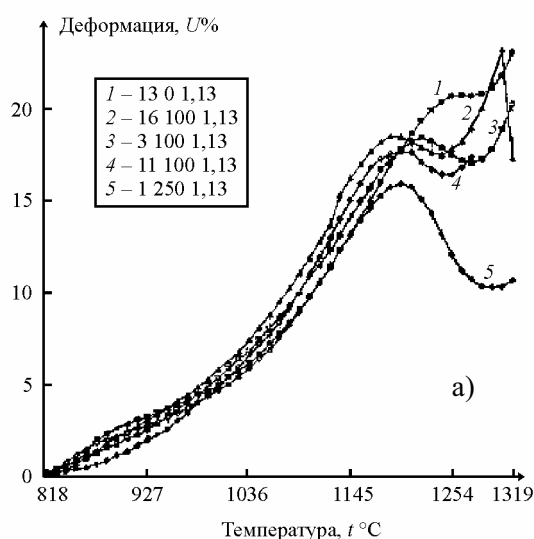


Рис. 4. Влияние нагрузки при скорости нагрева 1,13 °С/с (а) на деформацию образцов золы экибастузского угля и (б) влияние скорости нагрева и нагрузки на среднюю скорость деформации

Влияние нагрузки и скорости нагрева на температурно-деформационные характеристики образцов из золы березовского угля (см. рис. 5) качественно аналогичны рассмотренным ранее. Увеличение скорости нагрева и нагрузки сопровождается увеличением величины деформации с повышением температуры. Количественные различия связаны с большей величиной деформации и ее скорости (см. рис. 5), чем таковые для золы кузнецкого и экибастузского углей. Максимум на зависимостях «температура – деформация» не выявляется при испытаниях как без  $\Delta P$ , так и с ее приложением при скоростях нагрева до 1,8 °/с. Максимум скорости деформации (см. рис. 5б) для образцов березовского угля соответствует средней температуре  $t = 985$  °С при скоростях нагрева  $> 1,5$  °/с, и отсутствует при скоростях нагрева  $\leq 0,17$  °/с.

Анализ формы и размеров образцов после проведения экспериментов показал следующее. Все образцы, независимо от состава, прошедшие термическую обработку 800–1300 °С при скоростях нагрева 0,13–0,45 °/с имели серый цвет, достаточно высокую прочность, плотность и специфическую бочкообразную форму, получаемую при осевом сжатии цилиндра из пластического материала между подушками пресса. Объем образцов после эксперимента, меньше чем исходный. В ходе эксперимента образцы не прилипали к корундовым пластинкам и платиновой фольге, которые устанавливали на площадках нагрузочного и опорного штоков. Поверхность этих подложек оставалась чистой, что указы-

вает на отсутствие взаимодействия между образцом и подложкой в период эксперимента.

Образцы из золы кузнецкого и экибастузского углей, испытанные при скоростях нагрева 1,3–1,4 °/с, имели коричневый цвет, существенную объемную пористость и по макро- и микроструктуре соответствовали вспененным образцам силикатных шлаков. Особенностью поведения образцов при высоких ( $\geq 1,3$  °/с) скоростях нагрева является тот факт, что они очень сильно «приваривались» как к платиновой фольге, так и к корундовым подложкам. При механическом отделении на поверхности корундовой подложки остается темно-коричневое пятно. Удаление пятна требует снятия слоя определенной толщины абразивом. Из наблюдений и анализа возможных коэффициентов диффузного взаимодействия за время эксперимента ( $\leq 5$ –6 мин) можно отметить, что появление пятна связано с эвакуацией жидкой фазы из состава образца при температуре  $t > 920$ – $940$  °С. При этом экспериментально наблюдаемый факт сильного «приваривания» образцов к платиновой фольге и корундовым пластинкам, используемым в роли подложек, позволяет считать, что склеивающая жидкая фаза, выделяющаяся из образца перед его вспучиванием (при прохождении через максимум) характеризуется уникальными реологическими свойствами. При рентгенофазовом анализе поверхности корундовых подложек в области пятна новых фаз не обнаруживали. При рентгеноспектральном элементном анализе обнаружено сильное обогащение железом и серой, это позволяет считать, что выделяющаяся жидкая фаза отвечала составу сульфида FeS либо эвтектике FeS–FeO.

Образцы из золы березовского угля в процессе экспериментов не взаимодействовали с подложками. Пятен от жидкой фазы не наблюдали, а, следовательно, выделения сульфидного расплава из образцов данного состава не происходило при скоростях нагрева 0,17–1,8 °/с.

Исходя из данных о химическом составе образцов (см. таблицу), отмеченные различия в ходе зависимостей «деформация – температура» и их взаимодействие с подложкой могут быть обусловлены различным концентрационным соотношением кислых ( $\Sigma K$ ) и основных ( $\Sigma O$ ) оксидов и их противоположным влиянием на активность FeS–FeO в жидкой фазе (расплаве), образующейся в составе образцов при их нагревании.

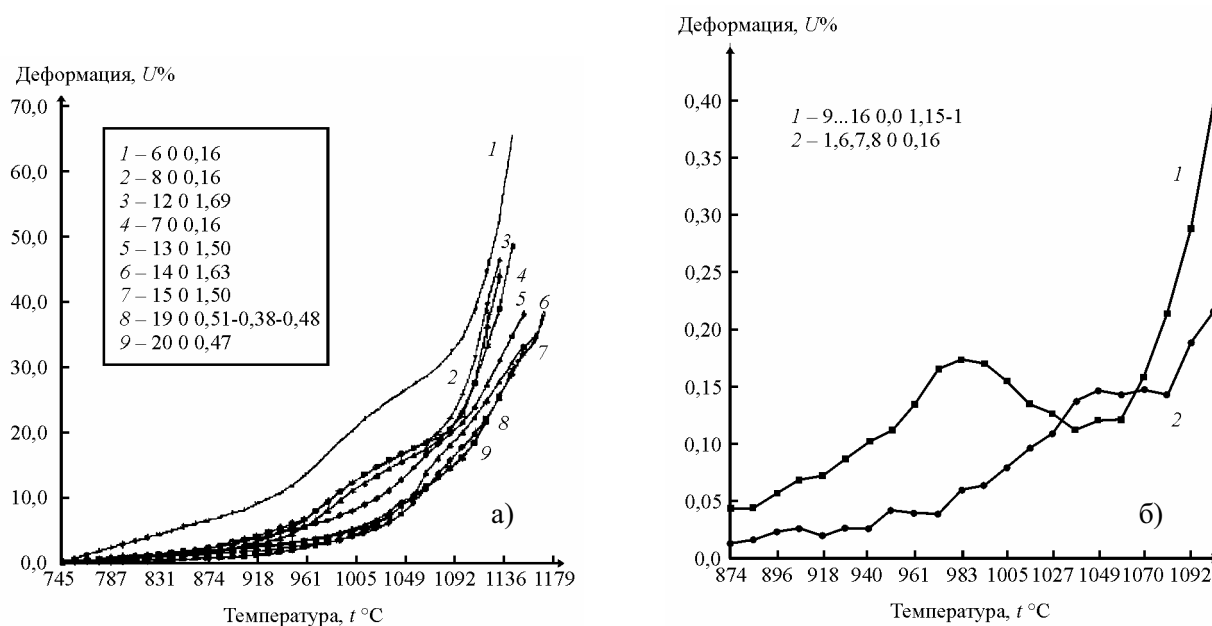


Рис. 5. Влияние скорости нагрева на деформацию образцов золы березовского угля без дополнительной нагрузки (а) и (б) влияние скорости нагрева на среднюю скорость деформации без нагрузки

На основании вышеизложенных особенностей о влиянии скорости нагрева на деформацию образцов золы кислого и основного состава и их взаимодействия с подложкой можно сделать следующие выводы по использованию получаемых температурных характеристик золы углей.

Температуры экстремальных точек, а также соответствующие резким изменениям в ходе зависимостей «деформация – температура» в интервале 800–1300 °С, получаемых при скоростях нагрева 0,27–1,8 °/с, не соответствуют температурам начала шлакования, установленным в про-

мышленных экспериментах. Наблюдаемые температуры при низких скоростях нагрева ( $<0,45$  °/с), могут быть связаны с последовательностью плавления эвтектик в многокомпонентной системе, а при высоких скоростях нагрева ( $\geq 1,1$  °/с) – с особенностями взаимодействия сульфидного и силикатного расплавов.

Температуры максимумов на зависимостях «температура – скорость деформации», получаемых при скоростях нагрева  $1,1$ – $1,8$  °/с в интервале  $800$ – $1300$  °С, хорошо согласуются с температурой начала шлакования (см. таблицу). Этот факт позволяет наметить новые подходы к прогнозированию температуры начала шлакования, выбора температуры газов на выходе из топки и физико-химического анализа условий шлакования.

### Литература

1. Залкинд И.Я., Троянkin Ю.В. Огнеупоры и шлаки в металлургии. – М. Металлургия, 1964. – 287 с.
2. Sanyal A., Mehta A.K. Development of electrical resistance based ash fusion test/ The impact of ash deposition on coal fired plants. – Proceedings of the Engineering Foundation Conference, Solihull. – England. – June 20–25. – 1993. – P. 445–460.
3. Coal Ash Fusion Temperatures: New Characterization Techniques and Association with Phase Equilibrium / T.F. Wall, R.A. Creelman, R.P. Cupra, C. Coin, A. Hoowe// Application of advanced Technology to Ash- Related Problems in Boilers. – Proceedings of the Engineering Foundation Conference, USA, Waterville Valley, July 16–22. 1995. – Plenum Press, New-York. – 1966. – P.541–556.
4. Barnhart D.H., Williams P.C. The sintering test, an index to ash fouling tendency // Trans. of ASME. – 1956. – V.78. – №5–6. – P.1229–1236.
5. Coin Ch.D.A., Kahraman H., Reifenstein. An improved Ash Fusion Test Applications of Advanced Technology to Ash- Related Problems in Boilers. – Proceeding of the Engineering Foundation Conference, USA, Waterville Valley, July 16–22. 1995. – Plenum Press, New-York. – 1966. – P.187–200.
6. Алехнович А.Н., Богомолов В.В. Температурные условия начала шлакования при сжигании углей с кислым составом золы // Теплоэнергетика. – 1988. – №1. – С. 34–38.

*Поступила в редакцию 15 сентября 2005 г.*