

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОЛОВЫХ ЧАСТИЦАХ, ФОРМИРУЮЩИХ ШЛАКОВЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПРИ СЖИГАНИИ СИДЕРИТ (FeCO_3) СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕЙ*

Ж.З. Афлятунов, В.Е. Гладков, В.В. Викторев

Представлены результаты исследования распределения элементов в структуре золовых частиц, формирующих шлаковые отложения, обогащенные железом. Показано, что условия формирования отложений связаны не с химическим составом и агрегатным состоянием всего объема частиц, а определяются химическим составом поверхностной оболочки, которая в момент налипания была жидкой.

В процессах пылеугольного сжигания на поверхностях нагрева образуются селективные шлаковые отложения, обогащенные оксидами железа (в пересчете на Fe_2O_3 до 92–95 мас.% при сжигании пирит FeS_2 содержащих углей и до 55–65 мас.% при сжигании сидерит (FeCO_3) содержащих углей).

Построение гипотетических схем, определяющих условия образования шлаковых отложений данного типа, в подавляющем числе работ базируется, в основном, на данных валового химического анализа и фазовых составов: золы, шлаковых отложений, исходного угля [1–4]. Напротив, вопросам изучения структурного состояния, фазового состава, характера распределения элементов в отдельных золовых частицах, формирующих шлаковые отложения, уделялось мало внимания, хотя современная техника и уровень структурного анализа позволяют получать более полную и прямую информацию, необходимую для уточнения и построения физико-химической схемы процессов, приводящих к образованию шлаковых отложений.

Задачей настоящей работы являлось исследование структурного состояния, фазового состава и характера распределения элементов в золовых частицах, формирующих шлаковые отложения при пылевидном сжигании экибастузского угля, с целью анализа условий их образования и прогнозирования.

Выбор данного типа образцов как модельных объектов исследования обусловлен тем, что основным железосодержащим минералом в составе экибастузского угля является сидерит (FeCO_3).

Валовой фазовый состав отложений определяли по данным рентгеновского дифракционного анализа. Для выяснения характера распределения ионов железа между различными фазовыми составляющими и степени их окисления использовали ЯГРС. Морфологические особенности структурного состояния шлаковых отложений и их поверхности изучали с помощью оптической и растровой электронной микроскопии. Распределение химических элементов в отдельных частицах золы, формирующих отложения, и по сечению отложений изучали на аншлифах, изготовленных по специальной разработанной методике с применением микроанализатора “Сamebax”.

При качественном анализе распределения элементов для получения изображения исследуемого участка образца прибор поочередно перестраивали на электронно-оптическое изображение в поглощенных и вторичных электронах, а затем с этого же участка фотографировали изображение в характеристическом излучении элементов FeK_α , CaK_α , SK_α , SiK_α и др.

Таким образом, серия микрофотографий, представленных на рис. 1–4, это электронно-микроскопическое изображение структурного состояния исследуемой поверхности аншлифов в поглощенных e^+ и вторичных e^- электронах, а снимки, обозначенные FeK_α , SiK_α и др., характеризуют распределение этих элементов в составе золовых частиц и межчастичных прослойках (белый фон – присутствие элемента). Количественный анализ участков аншлифов проводили по

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

данным сканирования с учетом влияния «эффекта матрицы» и поглощения электропроводным слоем золота (напыленного на поверхность аншлифов) с помощью машинного счета на ЭВМ по специально разработанной программе.

В формировании обогащенных железом отложений преимущественно участвуют частицы тяжелой фракции летучей золы, а их агрегатное состояние, согласно [1–4], должно соответствовать либо жидкому, либо пластично-вязкому состоянию. Анализ морфологических особенностей структурного состояния шлаковых отложений показывает (см. рис. 1–3), что при формировании их каркаса участвуют различные типы золовых частиц, отличающиеся размером, структурным состоянием и химическим составом. Крупные золовые частицы сферической формы размером $60 \leq d \leq 200$ мкм формируют каркас отложений. В объеме каркаса частицы контактируют друг с другом, как непосредственно, так и через прослойку, образованную из мелких (≤ 10 мкм) золовых частиц. Распределение крупных золовых частиц по объему каркаса не подчиняется закономерностям плотной упаковки сфер и характеризуется значительной порозностью. Мелкие золовые частицы (≤ 10 мкм), преимущественно на основе оксидов Al_2O_3 и SiO_2 , распределены в объемах порозности. Величина соотношений между объемами заполненной и незаполненной порозности по толщине отложений колеблется в значительных пределах. Несмотря на длительное пребывание отложений при высокой температуре ($t \geq 950$ °C), морфологических признаков, указывающих на существенное развитие твердофазного взаимодействия и спекания (наличия шеек, развитых реакционных зон и полигональных границ), в зонах контакта частиц не установлено. Отличительными морфологическими признаками структурного состояния отложений данного типа от таковых, образующихся при сжигании углей, в которых железосодержащим минералом является пирит [4], является следующее.

В структуре каркаса доля золовых частиц в виде деформированных при ударе сфер не превышает 2–3 об.%. Этот отличительный признак позволяет считать, что формирование данного типа отложений происходит не за счет закрепления жидких капель на поверхностях нагрева, а за счет частиц, находящихся в сложном агрегатном состоянии.

Вторым отличительным признаком в морфологических особенностях структурного состояния является наличие более грубого рельефа поверхности формирующихся отложений в связи с отсутствием деформации частиц в процессе их закрепления. Следствием этого является различная геометрическая форма и протяженность межчастичных прослоек и объемов заполненной и незаполненной порозности по сечению отложений.

Результаты электронно-зондового анализа распределения элементов в золовых частицах, формирующих каркас отложений, а также в зонах их контакта, позволяют выделить следующие типы частиц, отличающиеся химическим составом, структурным состоянием и геометрической формой.

1. Гомогенные по химическому составу частицы, представляющие собой хорошо проплавленное стекло. В процессе изготовления аншлифов материал таких частиц хорошо поддается полировке и на получаемой поверхности не наблюдается рельефа даже при изображении структуры во вторичных электронах. Количество таких частиц в структурном каркасе отложений составляет 10–12 об.%, из которых ≤ 95 об.% имеют форму правильных сфер, а остальные – форму частично деформированных сфер. При количественном микрорентгеноспектральном анализе химического состава установлены следующие особенности:

а) гомогенное распределение элементов по объему частиц (см. рис. 1), отвечающее следующему химическому составу стекол (1,8–2,5) FeO, (2,6–1,8) SiO_2 , (0,15–0,1) CaO, (0,47–0,39) Al_2O_3 , (0,23–0,46) SO_3 .

б) наличие поверхностной оболочки различной толщины, содержащей до 95–97 мас.% Fe_2O_3 и, как правило, с присутствием серы.

Между геометрической формой частиц и их химическим составом проявляется следующая закономерность. Частицы, имеющие в своем составе повышенное содержание серы и кальция, более гомогенны по распределению элементов и, как правило, имеют геометрическую форму сфер, деформируемых ударом.

2. Гетерогенные по химическому составу частицы. Материал этих частиц ввиду неравномерной микротвердости по сечению (за счет не расплавившихся кристаллических фаз) плохо поддается полировке и их поверхность характеризуется наличием фазового рельефа (см. рис. 2). Количество таких частиц в составе каркаса отложений составляет ≤ 75 об.%. По характеру структуры и распределению элементов данный тип частиц аналогичен материалам, получаемым спеканием

через жидкую фазу (стеклокристаллические материалы). С увеличением количества жидкой фазы, при формировании частиц в аэродинамическом потоке, их гетерогенность по распределению элементов в объеме уменьшается, и структурное состояние занимает промежуточное положение между гомогенными (хорошо проплавленными частицами) и частицами с ярко выраженной гетерогенностью. Средний химический состав стекловидной связки аналогичен составу частиц первого типа, но практически не содержит серы. Непроплавленные включения представлены тугоплавким оксидом SiO_2 , либо твердыми растворами и химическими соединениями на его основе с размером частиц 1,5–5 мкм. Поверхность данных частиц также характеризуется наличием оболочки, обогащенной до 90–95 мас.% Fe_2O_3 с примесью серы.

3. Стекланные, хорошо проплавленные частицы, но с наличием в объеме дендритных кристаллов с развитыми осями второго и третьего порядка по химическому составу, отвечающему шпинели $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ (см. рис. 3). В составе каркаса отложений количество таких частиц не превышает 3–5 об.%, а их геометрическая форма имеет вид как деформированных, так и недеформированных сфер. На поверхности данного типа частиц также наблюдается поверхностная оболочка, обогащенная до 90–95 мас.% Fe_2O_3 с примесью серы.

4. Частицы сложной структуры. Данный тип частиц представлен сферическим ядром из кристаллической фазы с содержанием железа в пересчете на 85–95 мас.% Fe_2O_3 с незначительным содержанием примесей на основе оксидов Al, Si, Ca, Mg (см. рис. 4). Примесей серы не установлено. Кристаллическое ядро покрыто стеклом по химическому составу, близкому к составу частиц первого типа. Внешняя поверхность стекланной оболочки также покрыта поверхностной пленкой обогащенной до 90–95 мас.% Fe_2O_3 с примесью серы. Количество данных частиц в составе каркаса отложений не превышает 6–8 об.%.

5. Частицы с содержанием железа в пересчете на Fe_2O_3 до 85–95 мас.%, остальное – примесь в виде серы и оксидов на основе Si, Mg, Al. Геометрическая форма этих частиц позволяет считать, что их закрепление произошло в результате соударения жидкой капли с поверхностью формирующихся отложений.

По структурному состоянию, химическому составу и геометрической форме данный тип частиц аналогичен частицам, формирующим отложения при сжигании пиритсодержащих углей [4].

Сопоставление фазового состава исследуемого типа отложений с таковым, образующимися при сжигании пиритсодержащих углей [4], показало следующие особенности. Дифрактограммы от образцов отложений экибастузского угля характеризуются только одной кристаллической фазой, угловые положения и интенсивность дифракционных максимумов которой соответствует 38–42 мас.% $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$. Остальная часть железа входит в состав рентгено-аморфной фазы (стекла). Анализ распределения железа между кристаллической и аморфной фазами в составе отложений по данным ЯГРС дает следующие результаты (рис. 5). Ионы железа в количестве ≥ 75 мас.% от их общего содержания в составе отложений находятся в степени окисления Fe^{3+} и входят в состав шпинели $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$. Остальная часть ионов железа находится в степени окисления Fe^{2+} и входит в состав стекла. Мессбауэровские параметры: химический сдвиг $\delta = 1,2(\text{Cr})$ мм/с и квадрупольное расщепление $\Delta = 2,04$ мм/с позволяют считать, что стекло образовано на основе файллита.

На рис. 6 представлены результаты, полученные при сканировании зон контакта различного типа частиц. Эти данные отчетливо показывают, что при переходе границы контакта между частицами интенсивность характеристического излучения от различных элементов изменяется скачком, что подтверждает отмеченное ранее отсутствие диффузионных процессов, обеспечивающих усреднение химического состава в процессах спекания, и наличие на поверхности частиц оболочки, обогащенной железом и серой.

В заключение обсуждения экспериментальных результатов по морфологическим особенностям структуры отложений, их фазовому и химическому составу, а также характеру распределения элементов в отдельных золовых частицах различного типа можно сделать вывод, что условия формирования отложений связаны не с химическим составом и агрегатным состоянием всего объема частиц, а определяются только химическим составом поверхностной оболочки, которая в момент налипания была жидкой фазой.

Принимая во внимание, что отложения образованы при температуре дымовых газов ≤ 1000 °С, а существование жидкой фазы в системе Fe–O при данной температуре невозможно, то условия образования поверхностной пленки расплава могут быть связаны с особенностями взаимодействия сидерита с органической серой угля и другими минералами, приводящими к об-

разованию двух не смешивающихся жидких фаз – сульфидной FeO–FeS кристаллизующейся, при $t \leq 920$ °С, и силикатной.

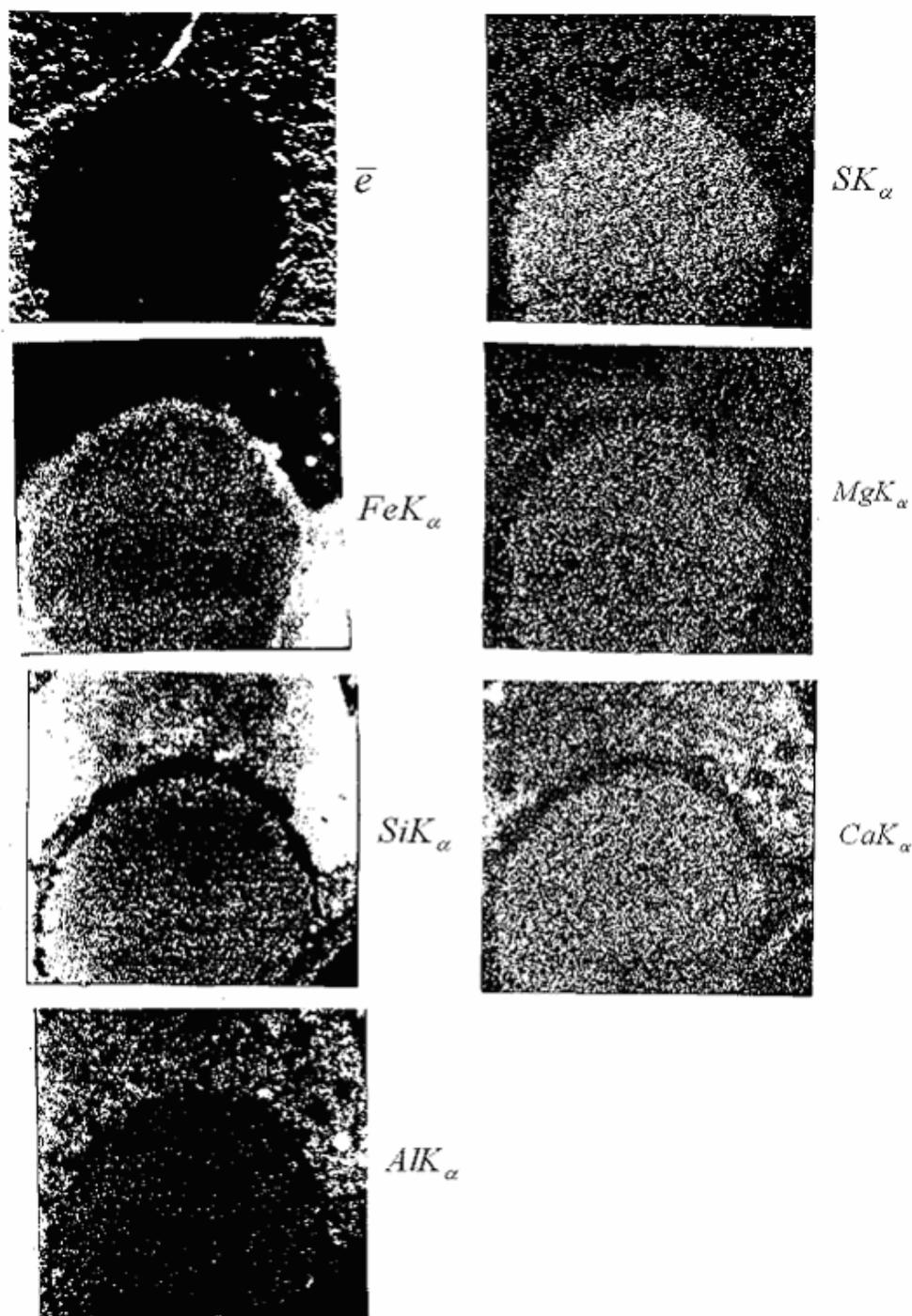


Рис. 1. Распределение элементов в структуре золовых частиц формирующих шлаковые отложения, обогащенные железом

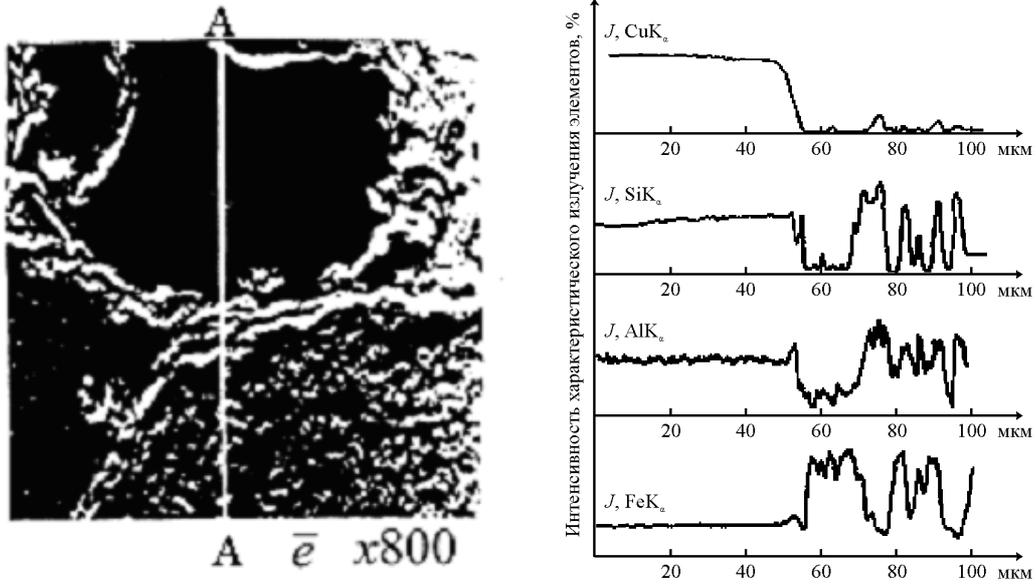


Рис. 2. Распределение элементов в структуре золовых частиц (вдоль линии сканирования А-А) формирующих шлаковые отложения, обогащенные железом

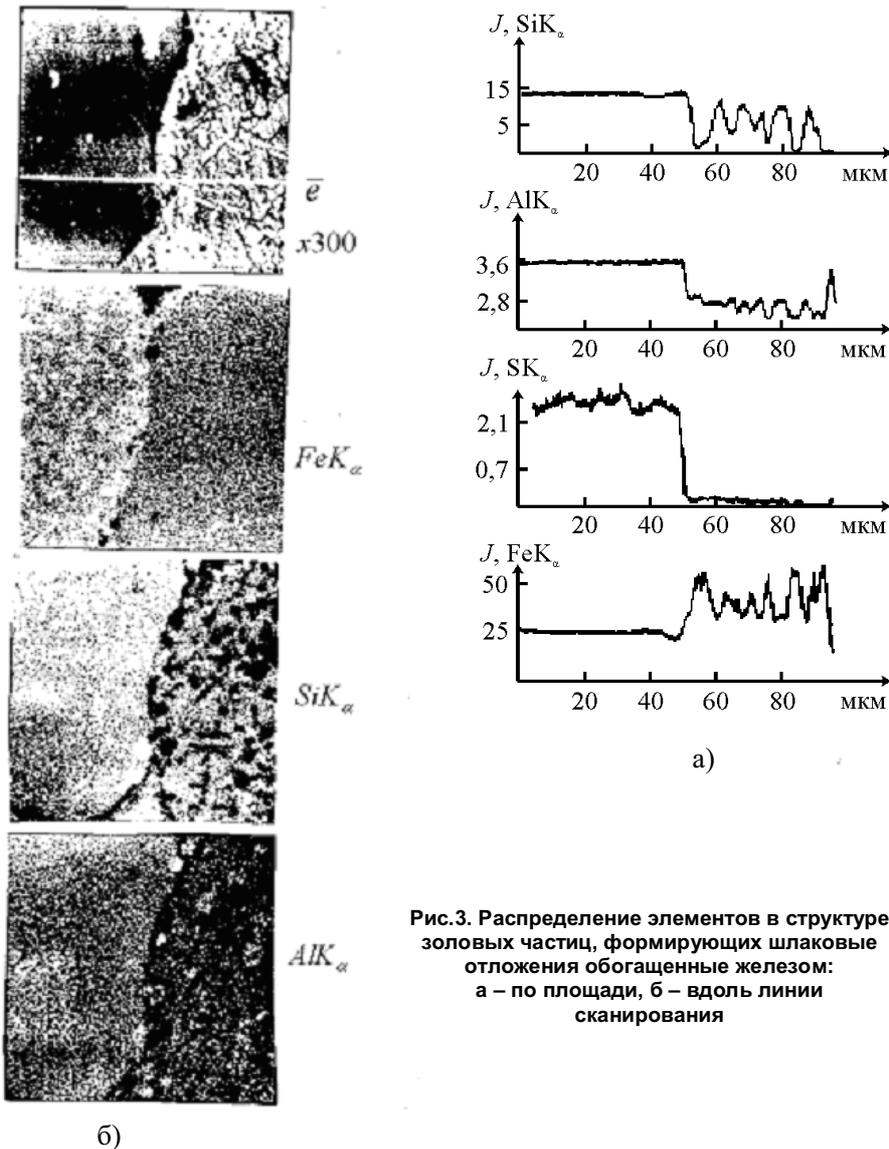


Рис.3. Распределение элементов в структуре золовых частиц, формирующих шлаковые отложения обогащенные железом: а – по площади, б – вдоль линии сканирования

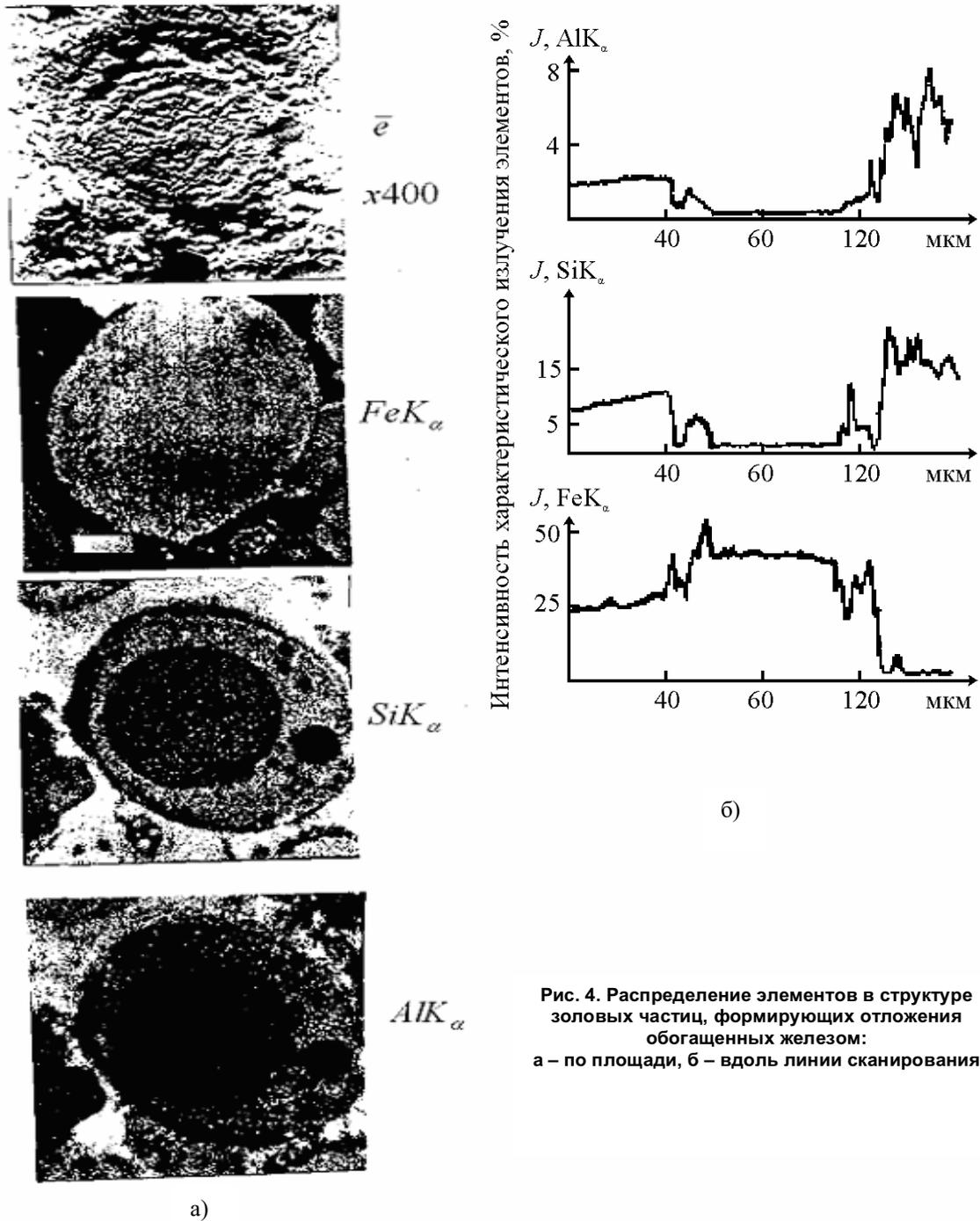


Рис. 4. Распределение элементов в структуре золовых частиц, формирующих отложения обогащенных железом:
а – по площади, б – вдоль линии сканирования

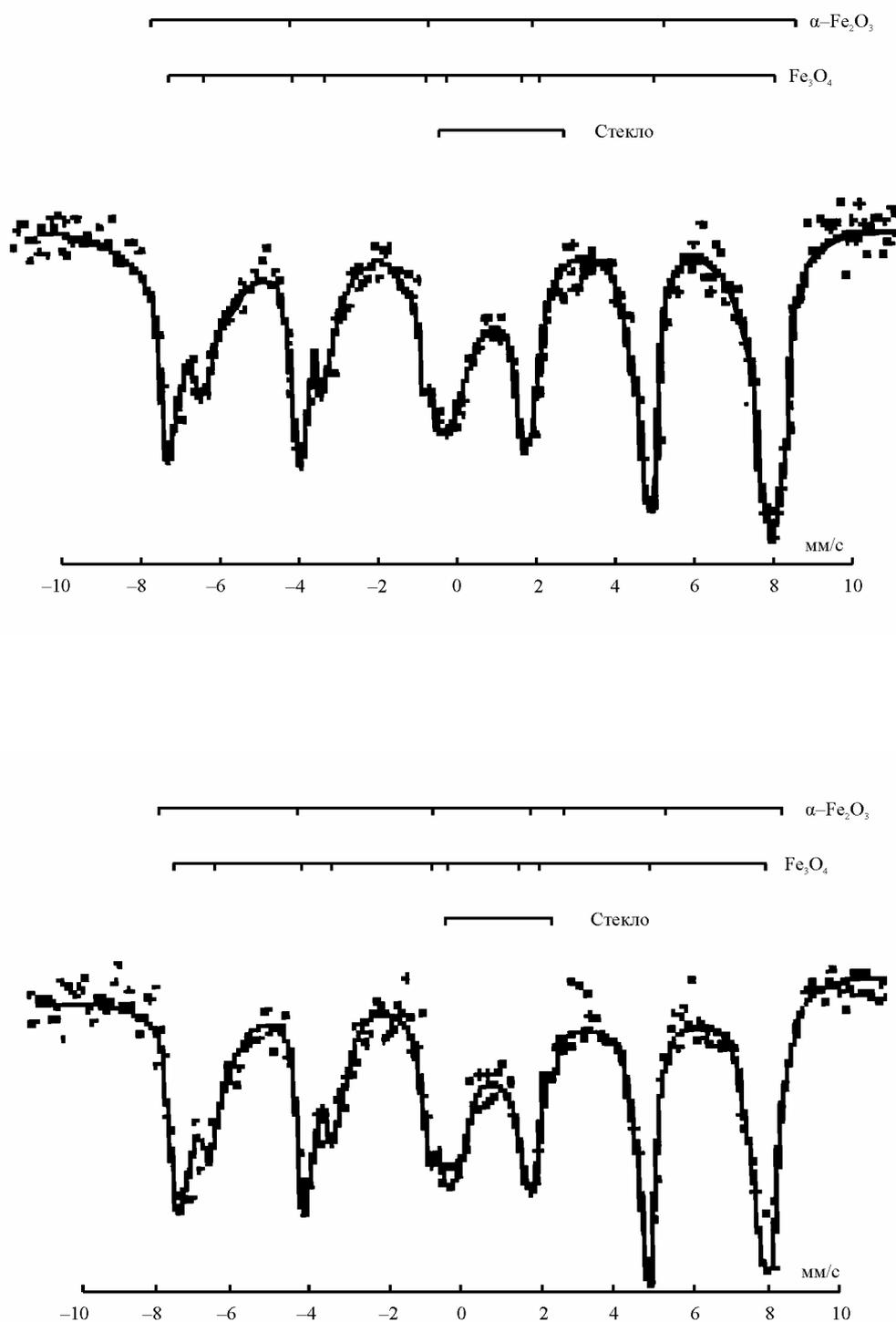


Рис. 5. Мессбауэровские спектры от шлаковых отложений экибастузского угля

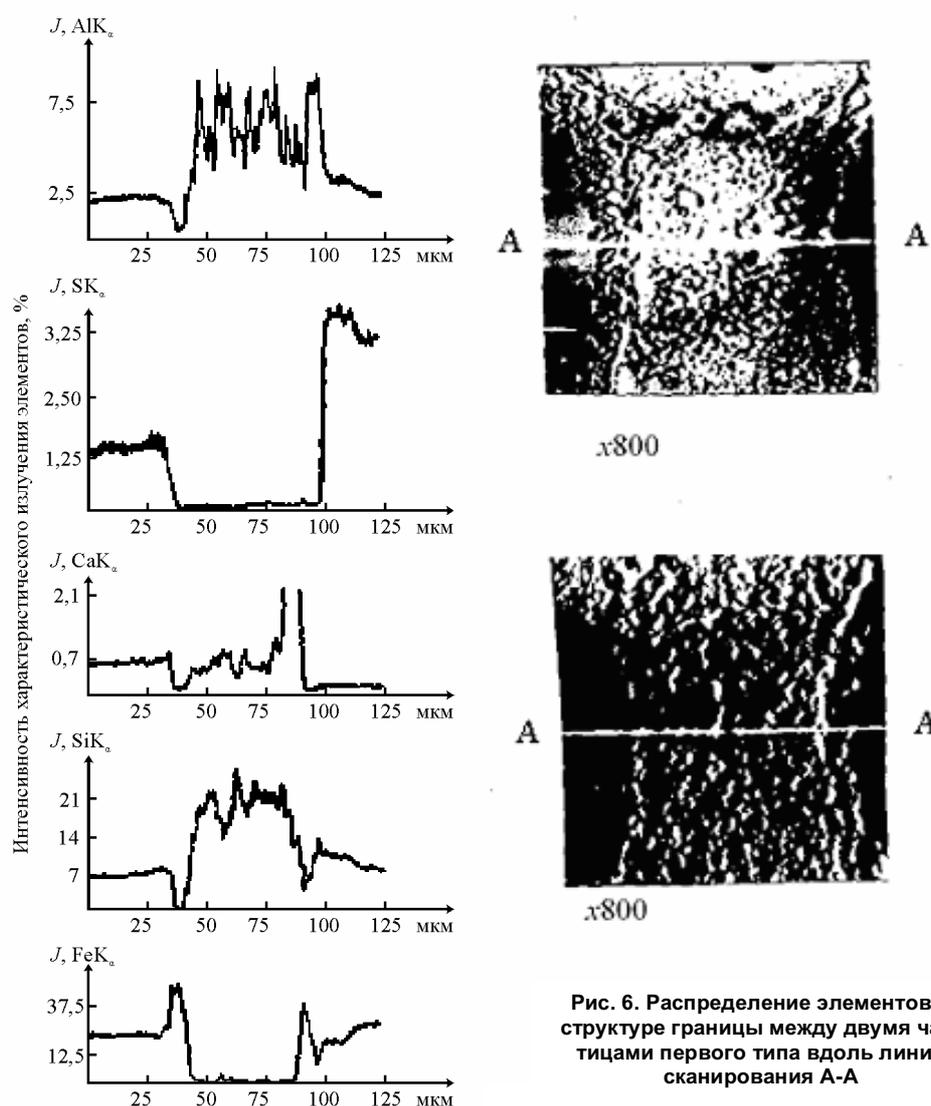


Рис. 6. Распределение элементов в структуре границы между двумя частицами первого типа вдоль линии сканирования А-А

Литература

1. Дик Э.П., Суворицкий В.Д., Соболева А.Н. Образование отложений с высокой концентрацией оксидов железа на поверхностях нагрева парогенератора// Теплоэнергетика. – 1977. – № 9. – С. 51–54.
2. Алехнович А.Н., Богомолов В.В., Хромых Г.М. Состав и шлакующие свойства золы экибастузского угля// Теплоэнергетика. – 1983. – № 5. – С. 29–31.
3. Алехнович А.А., Немерский В.В., Богомолов В.В. Образование обогащенных железом отложений при сжигании экибастузского угля// Теплоэнергетика. – 1987. – № 1. – С. 16–19.
4. Алехнович А.Н., Гладков В.Е. Образование железистых отложений при сжигании углей с отличающимися железосодержащими минералами// Теплоэнергетика. – 1989. – № 8. – С. 4–8.

Поступила в редакцию 15 сентября 2005 г.